

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類 C08L 101/14, A61F 13/15, B01J 20/26, C08J 5/18, C08F 6/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/16492</p> <p>(43) 国際公開日 1997年5月9日(09.05.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03191</p> <p>(22) 国際出願日 1996年10月31日(31.10.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/286266 1995年11月2日(02.11.95) JP 特願平8/270917 1996年10月14日(14.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 石崎邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko)(JP/JP) 〒565 大阪府吹田市青山台2-7 A6-101 Osaka, (JP) 尾原久宜(OBARA, Hisanobu)(JP/JP) 〒694 島根県大田市大田町大田イ661-9 Shimane, (JP) 北山敏匡(KITAYAMA, Toshimasa)(JP/JP) 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 浜田寮D-505 Hyogo, (JP)</p>		<p>本野佳宏(MOTONO, Yoshihiro)(JP/JP) 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 浜田寮A-410 Hyogo, (JP) 原田信幸(HARADA, Nobuyuki)(JP/JP) 〒565 大阪府吹田市山田東4-41 3-1007 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 原 謙三(HARA, Kenzo) 〒530 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: WATER ABSORBENT RESIN, ABSORBENT MATERIAL, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 吸水性樹脂並びに吸収性材料およびその製造方法</p> <div data-bbox="521 1272 967 1612" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract A sheetlike absorbent material is produced by reducing the water content of a hydrogel of a hydrophilic cross-linked polymer under pressing (milling) and feeding. A gel composition comprising, for example, a hydrogel containing a cross-linked poly(meth)-acrylic acid (salt), glycerol (polyhydric alcohol), and polyester fibers (molding assistant) onto a dryer drum on the upperstream side of a press roller, whereby the gel composition is pressed (milled) and heated by the press roller to give a sheet with at least one surface thereof smoothed. The absorbent material produced by the above process is excellent particularly in absorption characteristics such as absorption speed and absorption factor under pressure and shape retention.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

6/14/2006, EAST Version: 2.0.3.0

(57) 要約

親水性架橋重合体の含水ゲルを加圧（圧延）しながら水分を減少させる。ドライヤードラムにおける加圧ローラの上流側に、例えば、架橋ポリ（メタ）アクリル酸（塩）を含む含水ゲル、グリセリン（多価アルコール）、およびポリエステル繊維（成形補助材料）等からなるゲル組成物をフィードする。すると、ゲル組成物は、加圧ローラによって加圧（圧延）・加熱され、シートとされる。これにより、少なくとも片面が平滑なシート状の吸収性材料が得られる。

上記の方法により得られた吸収性材料は、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MR	モロッコ	TR	トルコ
CI	コート・ジボワール	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CN	中国	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
DE	ドイツ	KZ	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
		LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
		LK	スリランカ	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
				PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

吸水性樹脂並びに吸収性材料およびその製造方法

技術分野

- 本発明は、例えば、紙オムツ（使い捨てオムツ）や生理用ナプキン、
- 5 いわゆる失禁パッド等の衛生材料、結露吸水シート、農園芸用保水材、土木用止水材、メディカルシート等の医療材料、食品用鮮度保持材、食品用ドリッパ吸収材等の種々の用途に好適に用いられる吸水性樹脂並びに吸収性材料およびその製造方法に関するものである。

10 背景技術

- 近年、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とする吸収性材料が幅広く利用されている。一般に、上記の吸収性材料は、粉末状や粒子状の吸水性樹脂を紙等で挟持した後、該紙等にエンボス加工
- 15 等の加工処理を施すか、若しくは、吸水性樹脂とパルプ等とを混合してシートやフィルム等を作成した後、該シート等にエンボス加工等の加工処理を施すことにより製造される。また、上記加工処理の代わりに、熱可塑性樹脂等を用いて吸水性樹脂を基材に封入することも行われている。

- 吸水性樹脂をシート状やフィルム状に成形して吸収性材料を製造する
- 20 方法として、例えば、特開昭 53-141357号公報、米国特許第 4,066,583号には、乾燥した粉末状の吸水性樹脂と多価アルコールとを混合してなる混合物を、基材であるフッ素樹脂シートに挟持した後、該シートを加

圧する方法が開示されている。また、特開平3-174414号公報、米国特許第 5,145,906号には、ポリアクリル酸（塩）および多糖類等からなる乾燥した粉末状の吸水性樹脂を用いた吸収性材料、並びに、吸収性物品である紙オムツが開示されている。

- 5 さらに、特開平1-230671号公報、米国特許第 4,826,880号には、乾燥した粉末状の吸水性樹脂に、総重量の20重量%～80重量%となるように水性液を添加して水化物を形成し、この水化物を例えば押し出しや散布により基材に固定する方法が開示されている。また、米国特許第 5,428,076号には、乾燥した粉末状の吸水性樹脂を基材に固定し、シート化する
10 方法が開示されている。

- しかしながら、上記特開昭 53-141357号公報、米国特許第 4,066,583号、特開平3-174414号公報、米国特許第 5,145,906号に記載の製造方法では、重合反応によって得られる含水ゲルを乾燥して粉碎し、ふるい分けして粉末状の吸水性樹脂を一旦製造した後、該吸水性樹脂を基材と混
15 合する等してシート状やフィルム状に成形している。従って、吸水性樹脂を粉末状にする際に粉塵が発生するので、取り扱いが困難であると共に、作業環境が劣悪となる。しかも、吸水性樹脂の収率、ひいては最終的に得られる成形品の収率の低下の問題が生じる。また、吸収性材料を製造する製造工程が煩雑であり、吸収性材料を安価に製造することがで
20 きないという問題点も有している。

尚、上記従来の製造方法においては、吸水性樹脂粒子同士のゲルブロッキングを防止するために、繊維状マトリックス中に配合する吸水性樹脂粒子の量を比較的少なくしなければならない。従って、吸水性樹脂の含有量が比較的多い吸収性材料を製造することが困難となっている。

その上、上記従来の製造方法で得られる吸収性材料は、柔軟性（フレキシビリティ）や強度に乏しい。このため、該吸収性材料をロール等に巻き取ったり、張力（テンション）を加えることが困難であるので、吸収性材料を連続的に製造することができない。さらに、上記の吸収性材料を用いて紙オムツ等の衛生材料（吸収性物品）を製造すると、得られる衛生材料の肌触り（いわゆるソフト感や使い心地）が不良となるという問題点も有している。

また、特開平1-230671号公報、米国特許第 4,826,880号、米国特許第 5,428,076号に記載の方法も、乾燥した粉末状の吸水性樹脂を一旦得た後、シート化するため、シート状態を保持するための不織布等の基材が別途必要であると共に、基材と吸水性樹脂粉末との複合化工程が煩雑となる。また、シート化中に粉塵が発生するという問題点も有している。しかも、得られた吸収性材料は、シートの柔軟性が不十分であり、吸水速度や加圧下の吸収倍率も小さく、シートの保形性から、単位面積当たりの吸水性樹脂重量が少なくなり、吸水特性が不十分になり易い。

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その主たる目的は、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に優れた吸水性樹脂並びに吸収性材料を提供することにある。また、製造工程を簡略化することによって生産性を向上させ、これにより、吸収性材料を安価に製造することができる吸収性材料の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本願発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、親水性架

橋重合体の含水ゲルを加圧しながら水分を減少させることにより、吸収性材料を安価に製造することができることを見い出すと共に、得られる吸収性材料が、吸水により異方性を有するように膨潤する吸水性樹脂を含み、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に優れることを見い出して本発明を完成させるに至った。

さらに、本願発明者等は、親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを、必要に応じて水分を減少させながら加圧することによっても、吸収性材料を安価に製造することができることを見い出すと共に、得られる吸収性材料が、吸水により異方性を有するように膨潤する吸水性樹脂を含み、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に優れることを見出した。

即ち、本発明の吸水性樹脂は、上記の課題を解決するために、吸水により異方性を有するように膨潤するものであることを特徴としている。

また、本発明の吸収性材料は、上記の課題を解決するために、上記吸水性樹脂を含み、柔軟度1,000mgf以下のシート状に成形されていることを特徴としている。

さらに、本発明の吸収性材料の製造方法は、上記の課題を解決するために、親水性架橋重合体の含水ゲルを加圧しながら水分を減少させることを特徴としている。

また、本発明の吸収性材料の製造方法は、上記の課題を解決するために、親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを、必要に応じて水分を減少しながら加圧することを特徴としている。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明にかかる吸収性材料は、歪められた架橋構造を有し、吸水によ

り異方性を有するように膨潤（異方膨潤）する吸水性樹脂（例えば親水性架橋重合体粒子）を含むことを特徴としている。このような吸収性材料は、例えば、(i) 親水性架橋重合体の含水ゲルを加圧しながら水分を減少させる方法、あるいは、(ii) 親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを、
5 必要に応じて水分を減少させながら、加圧する方法によって得ることができる。

本発明において、親水性架橋重合体の含水ゲルとは、親水性架橋重合体が水等の水性溶媒を吸収することによって膨潤した状態を示す。また、親水性架橋重合体の気泡含有ゲルとは、上記親水性架橋重合体の含水ゲルが、その内部に気泡（空隙部）を含有している状態を示す。
10

上記親水性架橋重合体の気泡含有ゲルは、上記親水性架橋重合体の含水ゲル内部に気泡を導入することによって得ることができる。上記親水性架橋重合体の含水ゲル内部に気泡を導入する方法としては、例えば、親水性架橋重合体の含水ゲルを沸騰させることにより、該含水ゲル内部に気泡を形成する方法もあるが、物性面から、親水性架橋重合体の含水ゲルを製造する際に発泡剤を使用する方法が好ましい。尚、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルの製造方法は、特に限定されるものではない。
15

上記親水性架橋重合体の含水ゲルは、例えば、エチレン性不飽和単量体を含む単量体成分を、水性溶媒を溶媒として用いて重合反応させることにより、容易に得ることができる。また、上記親水性架橋重合体の気泡含有ゲルは、上記の単量体成分を、水性溶媒を溶媒として用いて発泡剤の存在下で重合反応させることにより、容易に得ることができる。尚、水性溶媒としては水がより好ましいが、特に限定されるものではない。
20

上記のエチレン性不飽和単量体は、水溶性を有する化合物が好ましい。

エチレン性不飽和単量体としては、具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸、 β -アクリロイルオキシプロピオン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸またはこれらの中和物；2-(メタ) アクリロイルエタンスルホン酸、2-

5 (メタ) アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性単量体またはこれらの塩；(メタ) アクリルアミド、N-置換(メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、メトキシ

10 シポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート等のノニオン性の親水基を有する単量体；N, N-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド等のアミノ基を有する単量体またはこれ

15 らの四級塩；等が挙げられる。これらエチレン性不飽和単量体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

そして、本発明にかかる吸収性材料が備えるべき各種吸収特性を考慮すると、上記例示のエチレン性不飽和単量体のうち、(メタ) アクリル酸およびその中和物(以下、(メタ) アクリル酸(塩)と記す)、2-

20 (メタ) アクリロイルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、(メタ) アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、および、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレートおよびその四級塩、からなる群より選ばれる少なくとも一種類以上の化合物がより好ましく、

- (メタ) アクリル酸 (塩) を含む少なくとも一種類以上の化合物がさらに好ましい。特に、エチレン性不飽和単量体が (メタ) アクリル酸 (塩) を含んでなる場合には、該 (メタ) アクリル酸の 0 モル % ~ 90 モル % が塩基性物質で中和されていることが最も好ましい。さらに、(メタ)
- 5 アクリル酸の中和率が 50 モル % 以下である場合には、単量体成分を重合反応させた後、該重合物を含水ゲルの状態で、塩基性物質で中和することが好ましい。つまり、親水性架橋重合体は、架橋ポリ (メタ) アクリル酸 (塩) を含むことがより好ましい。

- 尚、上記塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、エタノールアミン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。
- 10 リウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、エタノールアミン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

- また、上記単量体成分は、得られる親水性架橋重合体の親水性を実質的に阻害しない程度に、エチレン性不飽和単量体と共重合可能な他の単量体 (以下、共重合体と称する) を含んでいてもよい。上記の共重合体
- 15 としては、具体的には、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体; 等が挙げられる。これら共重合体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

- 20 上記の単量体成分を水性溶媒を用いて重合反応させることにより、ゲル状の親水性架橋重合体、即ち、本発明にかかる、非発泡の含水ゲルを得ることができる。そして、上記重合反応において、重合中または重合後に発泡剤を使用することにより、内部に気泡を有する含水ゲル、即ち、本発明にかかる気泡含有ゲルを得ることができる。以下、特に断りのな

い限り、非発泡の含水ゲルを単に含水ゲルと称し、内部に気泡を有する含水ゲルを気泡含有ゲルと称する。そして、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルを総称して単にゲルと記す。

本発明において、上記気泡含有ゲルを得る際に用いることができる発
5 泡剤としては、具体的には、例えば、メチルアルコールやシクロヘキサン等の各種有機溶媒；炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）アンモニウム、炭酸、炭酸（水素）カリウム、炭酸マグネシウム、二酸化炭素、エチレンカーボネート等の炭酸類；2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス（2-（2-イミダゾ
10 リン-2-イル）プロパン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕等の水溶性アゾ化合物；2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩等の水均一分散性アゾ化合物；等の固体、気体、液体発泡剤が挙げられる。また、発泡のコントロールのために、水溶性高分子や界面
15 活性剤を発泡剤と併用してもよい。

これら発泡剤、水溶性高分子、および界面活性剤の使用量は、それぞれ適宜決定されるが、単量体成分の全量に対して通常、炭酸類で200重量％以下、好ましくは100重量％以下、アゾ化合物で5重量％以下、好ましくは1重量％以下、水溶性高分子で10重量％以下、好ましくは5重
20 量％以下、界面活性剤で2重量％以下、好ましくは1重量％以下で利用される。

上記単量体成分を重合させる際には、重合開始時に、例えば、重合開始剤、或いは、放射線や電子線、紫外線、電磁線等の活性エネルギー線等を用いることができる。上記の重合開始剤としては、具体的には、例

例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素等の無機過酸化物； α -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン) またはその塩、
5 2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) またはその塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等のアゾ化合物；等のラジカル重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、一括添加または分割添加され、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。また、重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸
10 塩、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合を行っても良い。

これら重合開始剤の使用量は、単量体成分に対して 0.001重量%～5重量%の範囲内が好ましく、0.01重量%～1重量%の範囲内がより好ましい。重合開始剤の使用量が 0.001重量%よりも少ない場合には、重合
15 開始剤を用いる効果が乏しいので好ましくない。また、重合開始剤を5重量%を超えて使用しても、上記の範囲内で使用した場合と比較して、さらなる効果が期待できず、しかも、得られる親水性架橋重合体の平均分子量が低下し、形状記憶が不十分となるので好ましくない。尚、単量体成分の重合方法は、特に限定されるものではない。

20 親水性架橋重合体は、吸収性材料が所望の吸収特性を備えることができるように、複数の重合性不飽和基および／または複数の反応性基を有する架橋剤と反応または共重合させることにより、その内部が架橋されていることが好ましい。即ち、親水性架橋重合体は、三次元の網目構造を備えていることで形状記憶が達成される。上記親水性架橋重合体は、

架橋剤を必要としない自己架橋型であってもよいが、架橋剤を用いる方が好ましい。

上記の架橋剤は、単量体成分が含むエチレン性不飽和単量体またはその重合体と反応可能な化合物であればよく、特に限定されるものではない。架橋剤としては、具体的には、例えば、テトラアリロキシエタン、
5 N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、グリシ
10 ジル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール、ジエチレングリコール、(ポリ)グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリ
15 グリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、(ポリ)塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等が挙げられる。これら架橋剤は、その反応性を考慮して、重合時または重合後に、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示の架橋剤のうち、複数の重合性基を有する架橋剤を用いること、中でも、トリアリルアミン、テトラ
20 アリロキシエタン、N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、および、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種の架橋剤を単量体成分と混合して用いることがより好ましい。

これら架橋剤の使用量は、単量体成分に対して 0.001モル%～2モル

%の範囲内が好ましく、0.01モル%～1モル%の範囲内がより好ましい。
架橋剤の使用量が0.001モル%よりも少ない場合には、ゲルが気泡を有しているか否かに拘らず、ゲルが圧縮時に潰れてしまい、所望の吸収特性を備えることができなくなる場合がある。一方、架橋剤の使用量が2
5 モル%よりも多い場合には、ゲルが気泡を有しているか否かに拘らず、ゲルの圧縮が困難であり、得られる吸収性材料が所望の吸収特性を備えることができなくなるので好ましくない。

さらに、単量体成分を、例えば、デンプン、セルロース、キチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）やその架橋体、ポリエチレン
10 グリコール等の親水性高分子の存在下で重合反応させてもよい。これにより、単量体成分の重合反応と並行して、グラフト結合やコンプレックスを形成する反応が進行する。つまり、単量体成分の重合体と親水性高分子との間でグラフト結合やコンプレックスが形成された親水性架橋重合体を得ることができる。

15 上記単量体成分を重合する重合方法は、特に限定されるものではなく、水溶液重合法や逆相懸濁重合法等の公知の各種重合方法を採用することができる。上記の水溶液重合法としては、例えば、所定の型枠の中に単量体成分の水溶液を入れて重合させる方法；所定の形状を有する攪拌翼を備えたニーダー等の混合機を重合装置として用いて単量体成分の水溶液
20 液を重合させると共に、生成する親水性架橋重合体のゲルを該攪拌翼の剪断力で細分化する方法；等が挙げられる。これら方法のうち、後者の方法が、重合反応が終了した時点で、粒子状のゲルが得られるのでより好ましい。

上記単量体成分を水溶液重合させる場合には、単量体成分の水溶液を

- 攪拌しても攪拌しなくてもよいが、上記単量体成分を発泡剤の存在下で重合反応させる際には、反応中に少なくとも所定時間、単量体成分の水溶液を静置状態とすることが、発泡剤による発泡を効率的に行う上で好ましい。そして、重合開始時から重合率が10%以上となるまでの時間、
- 5 より好ましくは30%以上となるまでの時間、さらに好ましくは50%以上となるまでの時間、特に好ましくは重合終了時までの時間、単量体成分の水溶液を静置状態とすることにより、発泡剤による発泡をより一層効率的に行うことができる。尚、発泡剤を分散させてから単量体成分の重合を開始するまでの時間は、特に限定されるものではないが、比較的短
- 10 時間であるほうが好ましい。

- 上記水溶液重合法を用いて得られる親水性架橋重合体のゲルが塊状である場合には、該ゲルが気泡を有しているか否かに拘らず、該ゲルを所定の粒子径を有する粒子状に解砕することがより好ましい。ゲルを粒子状に解砕する解砕方法は特に限定されるものではなく、例えば、ゲルに
- 15 剪断力を加える方法等の公知の各種解砕方法を採用することができる。ゲルに剪断力を加えるのに好適な装置としては、具体的には、例えば、ミートチョッパー等のスクリュウ型押出機；各種カッター；（機械加圧）ニーダー、インターナルミキサー、パンバリーミキサー等のニーダー等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

- 20 また、上記の逆相懸濁重合法としては、例えば、単量体成分の水溶液を分散剤の存在下で疎水性有機溶媒に懸濁させて重合させる方法等が挙げられる。逆相懸濁重合法を採用することにより、重合反応が終了した時点で、解砕することなく、球状（粒子状）の含水ゲルあるいは気泡含有ゲルが得られる。

- 親水性架橋重合体は、水性溶媒を吸収することによって膨潤し、該親水性架橋重合体と水性溶媒との合計量に対する該水性溶媒の割合（以下、水分量と称する）が約30重量%以上になると、ゲル状態となる。つまり、本発明にかかる親水性架橋重合体の含水ゲルおよび親水性架橋重合体の
- 5 気泡含有ゲルは、その水分量が約30重量%以上、好ましくは30重量%～90重量%の範囲内、より好ましくは40重量%～80重量%の範囲内である。これらの水分量は、重合前の単量体濃度で調整してもよいし、重合後、必要により、乾燥ないし水性溶媒の後添加を行うことによって調整してもよい。
- 10 上記水分量が約30重量%よりも少ない場合には、親水性架橋重合体がゲル状態とならないので、該親水性架橋重合体を圧延することが困難となる。つまり、親水性架橋重合体が剛直で、該親水性架橋重合体を圧延する場合に、吸水性樹脂、即ち、親水性架橋重合体粒子一粒一粒を、歪みをもたせた偏平な状態になるまで十分に圧縮することが困難となる。
- 15 また、水分量が90重量%よりも多い場合には、ゲルが気泡を有しているか否かに拘らず、ゲルの取り扱い性が低下すると共に、該ゲルを圧延することが困難となる。この場合には、上記ゲルの強度が不足し、ゲルが水分を失って圧縮される際に、吸水性樹脂としての親水性架橋重合体粒子が歪まず、単に潰れてしまうので、上記吸水性樹脂を吸水により元
- 20 の形状を回復させることができなくなる虞れがある。つまり、形状記憶が困難となる。従って、所望する吸収速度や加圧下の吸収倍率等が得られなくなる場合があるので好ましくない。尚、本願において形状記憶とは、吸水性樹脂としての親水性架橋重合体粒子が歪んだ状態で固定され、吸水による膨潤時には、非相似形に膨潤して加圧（圧縮）前の形状に戻

る状態を示す。

上記吸水性樹脂が非相似形に膨潤（異方膨潤）することは、圧縮後の吸水性樹脂の形状と、吸水、膨潤後の該吸水性樹脂の形状を比較すれば、一目瞭然である。

- 5 上記の親水性架橋重合体のゲルは、水；尿や経血等の体液；肉や魚、野菜、果物等の食品から滲み出るドリップ（汁）；等の水性液体をさらに吸収することができる。つまり、上記ゲルは、水性液体と接触すると、該水性液体を吸収して膨潤し、さらなる体積膨張を引き起こす。上記親水性架橋重合体のゲルは、自重（ゲルの重量）の少なくとも3倍重量以上
- 10 上の水性液体を吸収する能力を備えていることが望ましい。

- そして、上記親水性架橋重合体のゲルが気泡を含むことにより、該気泡含有ゲルは非発泡の含水ゲルの1.01倍～10倍、好ましくは1.05倍～5倍、より好ましくは1.1倍～3倍もの体積膨張率を示す。従って、上記親水性架橋重合体のゲルが気泡を含むことにより、より吸収特性に優れた
- 15 る吸水性樹脂を得ることができる。

- 本発明において用いられる上記気泡含有ゲルは、好ましくは多孔質のゲルである。上記単量体成分を発泡剤の存在下で重合反応させると、単量体水溶液中に溶解した発泡剤が、重合時に系内の温度上昇に伴って、揮発、分解、析出、あるいは体積膨張等により発泡し、得られる重合体
- 20 （ゲル状の親水性架橋重合体）中に気泡（空隙部）を形成する。これにより、内部に多数の気泡を有する多孔質のゲル（気泡含有ゲル）を得ることができる。

本発明において多孔質とは、ゲル（気泡含有ゲル）の体積1 cm³ あたり、気泡を少なくとも10個、好ましくは100個以上、より好ましくは1

.000個以上、特に好ましくは10,000個以上含むものを示す。尚、上記気泡が連続気泡であるか、独立気泡であるかは特に問わない。

上記気泡の個数が10個未満の場合や体積膨張率が1.01倍未満の場合、上記親水性架橋重合体のゲルが気泡を含むことによる、吸収速度や通液
5 性の向上効果が十分に得られない場合がある。また、上記気泡の個数が1,000,000 個を越えるか、体積膨張率が非発泡の含水ゲルの10倍を越えると、製造装置の容積効率が低下し、コストアップに繋がると共に、場合によっては圧縮復元が困難となる場合がある。

該気泡含有ゲルの孔径は、光学顕微鏡写真によって該気泡含有ゲルの
10 断面の画像分析を行うことにより求められる。つまり、画像分析を行うことにより該気泡含有ゲルの孔径の分布を表すヒストグラムを作成し、該ヒストグラムから孔径の数平均を算出することにより、平均孔径が求められる。尚、この場合の光学顕微鏡写真の拡大倍率は特に限定されるものではないが、好ましくは10倍～ 1,000倍、さらに好ましくは20倍～
15 100 倍である。

該気泡含有ゲルの平均孔径は、吸水速度および通液性の面から、1 μ m～1,000 μ mの範囲内、好ましくは10 μ m～ 300 μ mの範囲内、さらに好ましくは20 μ m～ 200 μ mの範囲内に調節される。該気泡含有ゲルの孔径が上記範囲内に調節されることで、吸収速度や通液性に優れる吸
20 収性材料を得ることができる。

該気泡含有ゲルは上記平均孔径を有する多孔質となっているので、無加圧下並びに加圧下において、該気泡含有ゲル内部、つまり、吸水性樹脂内部に水性液体が移行するのに必要な導液空間が十分に確保されている。従って、該気泡含有ゲルは、水性液体の通液性や拡散性に優れてお

り、かつ、毛細管現象により、吸水速度や保水能等を向上させることができる。

また、本発明にかかる上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルは、粒子状であることが好ましい。該粒子、つまり、吸水時の吸水性樹脂の形状は、
5 特に限定されるものではなく、例えば、立方体状、多面体状、球状、円板状、角板状、棒状、針状、繊維状、薄片（フレーク）状、或いは、不定形状（不規則な形状）等の種々の形状を有することができる。さらに、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルは、一次粒子であってもよく、また、一次粒子が凝集した凝集体（二次粒子）であってもよい。これら形状の
10 うち、粉碎工程を経て得られた、粒子径が不揃いな不定形状、または、逆相懸濁重合で得られた球状が好ましい。

上記の含水ゲルおよび気泡含有ゲルは、広範囲にわたる粒度分布を有していてもよいが、所定範囲の粒度分布、および、所定の平均粒子径を有していることが好ましい。そして、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲル
15 は、各々、乾燥時の平均粒子径、即ち、上記各重合反応により得られた親水性架橋重合体の平均粒子径（以下、乾燥平均粒子径と称する）が、 $50\mu\text{m} \sim 2,000\mu\text{m}$ の範囲内、より好ましくは $60\mu\text{m} \sim 1,500\mu\text{m}$ の範囲内、特に好ましくは $80\mu\text{m} \sim 1,000\mu\text{m}$ の範囲内、最も好ましくは $100\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ の範囲内となるような平均粒子径を有していることが
20 より望ましい。

また、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルは、吸収性材料や吸収性物品にいわゆるソフト感や良好な使い心地、風合いを付与することができるように、粒子径が5mm以上の粒子を実質的に含んでいないことが好ましく、さらに、粒子径が3mm以上の粒子を実質的に含んでいないことがよ

り好ましい。

乾燥平均粒子径が $2,000\mu\text{m}$ を超えるゲルは、該ゲルが気泡を有しているか否かに拘らず、風合いや表面の滑らかさに欠ける上、該ゲルの単位重量当たりの表面積が比較的小さくなる。従って、得られる吸収性材料の吸収速度が小さくなるので好ましくない。また、乾燥平均粒子径が $50\mu\text{m}$ よりも小さいゲルは、該ゲルが気泡を有しているか否かに拘らず、該ゲルの取り扱い性や通液性が低下するので好ましくない。

上記乾燥平均粒子径は、ゲルを分級した後、以下の方法で換算することにより求めることができる。即ち、先ず、所定の大きさのビーカ（容器）をマグネチック・スターラ上に載置し、該ビーカに、塩化ナトリウムの20重量%水溶液 $1,200\text{g}$ を入れる。次に、該水溶液に、粒子径の測定を所望する固形分 α 重量%のゲル 25g を投入した後、ビーカ内の回転子を 300rpm で回転させることにより、ゲルを分散させる。60分間攪拌した後、該分散液を、目開きの細かさの順に積み上げた6つのふるい上（つまり、最上段のふるい上）に注ぐ。上記6つのふるいの目開き r_n は、下から順に、 $r_1 = 0.075\text{mm}$ 、 $r_2 = 0.30\text{mm}$ 、 $r_3 = 0.60\text{mm}$ 、 $r_4 = 0.85\text{mm}$ 、 $r_5 = 2.0\text{mm}$ 、 $r_6 = 9.5\text{mm}$ とする。さらに、最上段のふるい上に、塩化ナトリウムの20重量%水溶液 $6,000\text{g}$ をゆっくりと均一に注ぐ。これにより、ゲルを分級する。

続いて、各ふるいによって分級されたゲルを十分に水切りした後、該含水ゲルの重量をそれぞれ測定する。そして、各ゲルの重量の和、つまり、分級・水切りされたゲルの総重量を $W(\text{g})$ とする。そして、次式、

$$R_n = \left[(\alpha / 100) \cdot (25 / W) \right]^{1/3} \times r_n$$

に従って、上記の目開き r_n を、乾燥させたゲルを分級したと仮定した

場合に相当する目開き R_0 (mm) に換算する。また、各ふるい上に残ったゲルの重量の、総重量 W に対する割合 (重量%) をそれぞれ算出する。

次に、対数確率紙に、上記の目開き R_0 と、各目開き R_1 (つまり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6) の換算に用いた目開き r_0 を有するふるい上に残ったゲルの割合とをプロットする。そして、該プロットによって得られるグラフから、総重量 W に対するゲルの重量の割合が50重量%となる目開き R を読み取り、この値を乾燥させたゲルの平均粒子径 (mm) とする。これにより、上記の乾燥平均粒子径が求められる。

また、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルは、各々、水可溶成分を20重量%以下、好ましくは0.1重量%~20重量%の範囲内、さらに好ましくは1重量%~15重量%の範囲内で含んでいることが好ましい。上記水可溶成分の含有量が20重量%を越えると、ゲルの強度が不十分となるので好ましくない。また、上記水可溶成分の含有量が0.1重量%未満では、得られる吸収性材料の吸収倍率や吸収速度が不十分となる場合がある。

さらに、上記ゲルの重合率は、該ゲルが気泡を含むか否かに拘らず、90%~99.99%の範囲内であることが好ましい。ゲルの重合率が90%未満であれば、水分を減少させる際に物性の低下を招くと共に、上記形状記憶が困難となる虞れがある。

本発明では、ゲル中の水分量や可溶成分量、親水性架橋重合体の主鎖の種類、ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、より一層、形状記憶力を向上させることができる。

本発明にかかる吸収性材料を得る際には、これらゲル (含水ゲル、気泡含有ゲル) が、さらに多価アルコールを含んでいることが好ましい。上記の多価アルコールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコ

ール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレン・ブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、グルコース、マンニット、ショ糖、ブドウ糖等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら多価アルコールは、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。上記例示の多価アルコールのうち、グリセリンが特に好ましい。

15 上記ゲルがさらに多価アルコールを含むことで、ゲルをシート状に成形し易く、また、柔軟性や強度、クッション性に優れた吸収性材料を得ることができる。しかも、該吸収性材料が水と接触した場合に、吸水性樹脂、つまり、親水性架橋重合体粒子が、加圧前の形状に復元し易くなる。つまり、上記形状記憶力を向上させることができる。

20 上記ゲル（含水ゲルまたは気泡含有ゲル）の固形分と多価アルコールとの合計量（以下、単に合計量と称する）に対する該多価アルコールの割合は、0.1重量%～80重量%の範囲内が好ましく、1重量%～60重量%の範囲内がより好ましく、5重量%～30重量%の範囲内がさらに好ましい。多価アルコールを上記の範囲内で用いることにより、シート状に

成形し易く、しかも、ゲルが解砕され易くなると共に、吸収性材料の柔軟性や強度（引張強度、引裂強度等）が向上する。合計量に対する多価アルコールの割合が 0.1重量%よりも少ない場合には、該多価アルコールを用いることによる効果が乏しく、吸収性材料に柔軟性や強度を付与

5 することができないので好ましくない。一方、上記合計量に対する多価アルコールの割合が80重量%よりも多い場合には、該多価アルコールの使用量が多くなり過ぎ、吸収性材料がべたつくと共に、該吸収性材料の各種吸収特性が低下するので好ましくない。尚、上記親水性架橋重合体のゲルと多価アルコールとの混合方法、つまり、含水ゲルあるいは気泡

10 含有ゲルと多価アルコールとの混合物（以下、単に混合物と記す）の調製方法は、特に限定されるものではない。

また、上記親水性架橋重合体のゲルを加圧する際に、さらに、表面架橋剤を添加することにより、親水性架橋重合体に表面架橋（二次架橋）を導入してもよい。上記の表面架橋剤は、複数の反応性基を有し、親水

15 性架橋重合体が有するカルボキシル基等の官能基と反応する化合物であればよく、一般に該用途に用いられる公知の表面架橋剤を採用することができる。

上記の表面架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリ

20 コール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1,

21

- 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレン・ブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、
- 5 グルコース、マンニット、ショ糖、ブドウ糖等の多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコー
- 10 ルジグリシジルエーテル等の多価エポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキ
- 15 サゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジ
- 20 オキサン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコ

ニウム等の多価金属の水酸化物や塩化物等の多価金属化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。これら表面架橋剤のなかでも、多価エポキシ化合物が好ましい。

- 5 このように、表面架橋剤を用いて親水性架橋重合体に表面架橋を導入することにより、形状記憶力や吸収性材料の加圧下の吸収倍率がより一層向上する。また、水性液体を吸収する際の該水性液体の拡散性および通液性等の各種吸収特性が向上する。さらに、水性液体に接触したときに該水性液体に溶出する成分、即ち、いわゆる水可溶成分の量を低減す
- 10 ることができる。

- 上記表面架橋剤の使用量は、用いる表面架橋剤の種類や組み合わせ、所望する表面架橋の度合い等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、0～10重量%の範囲内、好ましくは0.001重量%～5重量%の範囲内、さらに好ましくは0.01重量%～1重量%の範囲内
- 15 である。

- また、含水ゲル、気泡含有ゲル、または各ゲルと多価アルコールとの混合物と、表面架橋剤との混合方法は、特に限定されるものではない。ゲルを加圧する際に、加圧と同時に加熱することにより、親水性架橋重合体と表面架橋剤との架橋反応をさらに進行させることができる。
- 20 ゲルを加圧、好ましくは圧延する際には、必要に応じて、成形補助材料を用いることができる。つまり、吸収性材料は、ゲルおよび多価アルコールの他に、成形補助材料を必要に応じて含んでもよい。該成形補助材料としては、例えば、界面活性剤、繊維、水に対して不溶な各種微粒子等が挙げられる。これら成形補助材料は、単独で用いてもよく、

また、二種類以上を併用してもよい。吸収性材料をシート状に形成する場合には、該吸収性材料が繊維を含むことが好ましい。

上記の界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、および、両性イオン界面活性剤等が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、具体的には、例えば、オレイン酸ナトリウムやヒマシ油カリ等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられるが、特に限定されるものではない。ノニオン系界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、オキシエチレン-オキシプロピレン・ブロック共重合体等が挙げられるが、特に限定されるものではない。カチオン系界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルアミンアセテートやステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドやステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩等が挙げられるが、特に限定されるものではない。両性イオン界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルジメチルアミンオキサイド等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら界面活性剤は、単独で用いてもよく、また、二種

類以上を併用してもよい。界面活性剤を用いることにより、上記混合物をシート状により一層容易に圧延することができる。

上記の繊維は、長繊維および短繊維の何れであってもよい。繊維としては、例えば、パルプ等の木材繊維、麻等の天然繊維、ポリエステル等の、ガラス繊維等の無機繊維等が挙げられるが、その材質は、特に限定されるものではない。また、ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等が挙げられる。これら繊維は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。これら繊維のなかでも、合成繊維、特に疎水性の合成繊維が好ましい。また、これら繊維からなる紙（和紙）、糸、織布、不織布等を用いることもできる。繊維を用いることにより、得られる吸収性材料の吸収速度をより一層大きくすることができると共に、保形性をより一層向上させることができる。また、吸収性材料をシート状に形成する場合には、その厚みをより一層薄くする（例えば、数mm程度）ことができる。尚、含水ゲル、気泡含有ゲル、または各ゲルと多価アルコールとの混合物と繊維とを混練機を用いて混練する場合には、混練機の攪拌翼に繊維が絡まないように、長さ2mm～50mm、好ましくは10mm～40mm、より好ましくは20mm～30mm程度の短繊維を用いる方が好ましい。

上記の微粒子としては、具体的には、例えば、雲母、パイロフィライト、カオリナイト、ハルサイト、およびこれら無機物に類似した粘土鉱物；例えばアエロジル200（商品名：日本アエロジル株式会社製）、カーブレックス#80（商品名：塩野義製薬株式会社製）等の、平均粒子径が50μm以下のシリカ（二酸化ケイ素）；カーボンブラック、活性炭；等が挙げられる。これら微粒子は、単独で用いてもよく、また、二

種類以上を併用してもよい。

成形補助材料の使用量は、用いる成形補助材料の種類や組み合わせ等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ゲルの固形分（つまり、親水性架橋重合体）100重量部に対して、成形補助材料の合計量が0.01重量部～100重量部の範囲内、好ましくは0.1重量部～50重量部の範囲内、より好ましくは0.1重量部～30重量部の範囲内となるように設定すればよい。成形補助材料の使用量が100重量部を超える場合には、得られる吸収性材料が比較的硬くなり易い。尚、含水ゲル、気泡含有ゲル、または各ゲルと多価アルコールとの混合物と、
10 成形補助材料との混合方法や混合条件等は、特に限定されるものではない。

本発明によれば、上記含水ゲルを加圧しながら水分を減少させることによって、吸水により異方膨潤する非発泡の吸水性樹脂を含む吸収性材料(I)を得ることができる。また、本発明によれば、上記気泡含有ゲルを、必要に応じて水分を減少させながら、加圧することによって、吸水により異方膨潤する多孔質の吸水性樹脂を含む吸収性材料(II)を得ることができる。本発明において用いられるゲルがその内部に気泡を含む場合、つまり、上記ゲルとして気泡含有ゲルを用いる場合には、該ゲル中の水分量によっては、必ずしも、加圧と同時に水分を減少させる必要はない。しかしながら、前記形状記憶力を十分に発揮させるためには、上記ゲルとして気泡含有ゲルを用いた場合にも、加圧と同時に水分を減少させることが好ましい。上記吸水性樹脂が非相似形に異方膨潤して加圧（圧縮）前の形状に戻ることで、より一層、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に優れる吸収性材料（吸収性材料(I) また

は吸収性材料(II))を得ることができる。

上記ゲルを加圧する加圧方法は、特に限定されるものではなく、公知の種々の方法を採用することができる。また、加圧する際に用いられる加圧装置としては、加圧しながらゲルの水分（水性溶媒の量）を減少（
5 蒸発）させることができる装置が好適であり、さらに、圧延してシート状にすることができる装置が最適である。上記の加圧装置としては、具体的には、例えば、圧縮装置を併置したドラムドライヤー等が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記ゲルを加圧する際に、加圧と
10 同時にゲルの水分を減少させて吸収性材料（吸収性材料(I) または吸収性材料(II))を圧縮成形することにより、加圧前の形状を記憶した吸収性材料を得ることができる。

加圧と同時にゲルの水分の減少を行うには、例えば、(i) 圧縮しながら室温以下で減圧して水分を減少させる方法、(ii)加圧しながら親水性有機溶媒に浸漬して水分を除去する方法、(iii) 加圧しながら加熱する
15 方法等が挙げられる。そのなかでも、(iii) の方法が最も好ましい。

この場合、上記加熱方法としては、例えば、①熱源の加熱面と直接接触させることによりゲルの加熱を行う伝導伝熱型加熱方法、②加熱空気や水蒸気等による熱風伝熱型加熱方法、③赤外線や遠赤外線等による輻射伝熱型加熱方法、④マイクロ波等による誘電加熱等が適宜選択して用
20 いられる。そのなかでも、加熱プレートや加熱ドラム、加熱ローラー、加熱ベルト等を用いた①伝導伝熱型加熱方法が好ましく、吸収性材料（吸収性材料(I) または吸収性材料(II))における加熱面、つまり、ゲルの加熱面を、プレート、ドラム、ローラー、ベルト等を複数組み合わせ
て加熱と同時に加圧する方法が特に好ましい。

また、上記①の方法を採用する場合、例えば加熱装置との接触面である加熱面（第1面）とその裏面、つまり、第1面とはゲルの厚み方向の反対面（第2面）とで温度差が生じるように上記ゲルの加熱面を、加熱と同時に加圧することにより、吸水性樹脂の架橋構造に歪みの差を持たせてもよい。上記の方法でシート状の吸収性材料(I)・(II)（シート）を得る場合、吸水、膨潤時に、シートの第1面（つまり、加熱面）と第2面（例えば、非加熱面或いは低温面）とで吸水性樹脂の復元力（形状記憶力）が異なることから、上記シートを、低温域を内側として、曲率を有するようにカールさせることができる。上記シートは、例えば、生理食塩水を、親水性架橋重合体の重量の1倍～50倍、好ましくは2倍～25倍、さらに好ましくは5倍～20倍吸収することで、その両端がカールする。この現象はシートの大きさに拘らず起こるが、例えば、1cm～10cm四方のシートを吸水、膨潤させることにより、目視で容易に確認することができる。

次に、図1を参照しながら、圧縮装置を併置したドラムドライヤーを用いたゲル（ゲル組成物）の加圧方法、つまり、圧延方法の一例について以下に簡単に説明する。尚、ゲルの加圧方法は、圧縮装置を併置したドラムドライヤーを用いた方法にのみ限定されるものではない。

上記ドラムドライヤーは、例えば開放式のシングルドラムドライヤーであり、圧縮装置を併置したドラムドライヤー（シングルドラムドライヤー）は、図1に示すように、ドライヤードラム1、圧縮装置としての加圧ローラ2、スクレーパー3、および図示しない駆動装置等を備えている。ドライヤードラム1は、ステンレス等からなっており、例えば数rpm以下の回転数で矢印A方向に回転駆動するようになっている。また、

ドライヤードラム 1 には、該ドライヤードラム 1 表面を所定温度に加熱することができる図示しない加熱装置が内蔵されている。

加圧ローラ 2 は、ステンレス等からなっており、ドライヤードラム 1 表面との間に所定の間隔、つまり、隙間が形成されるように配設されている。また、加圧ローラ 2 は、ドライヤードラム 1 の回転数に対応する所定の回転数で矢印 B 方向に回転駆動するようになっている。そして、加圧ローラ 2 は、ドライヤードラム 1 表面にフィードされた混合物としてのゲル組成物 10（後述する）に対して、所定の圧力を加えることができるようになっている。つまり、ドラムドライヤーは、ゲル組成物 10 を加圧しながらゲルの水分を減少させるようになっている。

スクレーパー 3 は、ドライヤードラム 1 表面に当接されており、該表面に貼着しているシート 11（後述する）を掻き取るようになっている。尚、ドライヤードラム 1 表面および加圧ローラ 2 表面は、鏡面仕上げがなされている。また、加圧ローラ 2 には、該加圧ローラ 2 表面を所定温度に加熱することができる加熱装置が内蔵されていてもよい。

上記の構成において、先ず、ドライヤードラム 1 に併置した加圧ローラ 2 の上流側に、ゲル（含水ゲルまたは気泡含有ゲル）、多価アルコール、および必要に応じて成形補助材料からなるゲル組成物 10 をフィードする。すると、該ゲル組成物 10 は、ドライヤードラム 1 表面に付着した状態で、矢印 A 方向に搬送され、ドライヤードラム 1 と加圧ローラ 2 との間の隙間に達する。

すると、ゲル組成物 10 は、加圧ローラ 2 によって、その厚みが、加圧していない状態における厚みの 15% 以下、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下となるように加圧（圧延）され、シート 11 とされ

る。そして、該シート11は、ドライヤードラム1表面に貼着した状態で矢印A方向に搬送されながら、該ドライヤードラム1表面を介して上記の加熱装置によって加熱される。ドライヤードラム1表面の温度、つまり、ゲル組成物10の加熱温度は、室温（常温）～300℃が好ましく、
5 50℃～200℃がより好ましく、100℃～180℃がさらに好ましい。加熱温度が300℃を超える場合には、親水性架橋重合体や多価アルコールの分解等が生じるので好ましくない。シート11、つまり、ゲル組成物10中に含まれるゲルは、加熱されることにより、その水分（水性溶媒の量）が減少する。尚、加熱されることにより、多価アルコールの一部が
10 蒸発してもよい。

上記ゲル中の水性溶媒の減少率は、特に限定されるものではなく、該ゲルが気泡を有するか否かにもよるが、加圧する前の水性溶媒の量を基準として、好ましくは10重量%～90重量%の範囲内、より好ましくは40重量%～80重量%の範囲内とすればよい。

15 尚、ゲル組成物10を加熱しない場合、つまり、ドライヤードラム1表面の温度が室温である場合には、減少率はほぼ0重量%である。水分減少が少ない場合、形状記憶が困難であり、また、完全に水分を減少させる場合（ゲルの水分量0%）、諸物性や柔軟性が低下する虞れがある。

また、上記ゲル組成物10を加圧する際には、形状記憶を可能とする
20 ために、ゲルを細分化（破壊）しない程度に加圧することが好ましい。このためには、上記ゲル（含水ゲル、気泡含有ゲル）は、上述した粒径となるように予め細分化されていることが好ましい。

次いで、シート11は、さらに矢印A方向に搬送された後、スクレーパー3によってドライヤードラム1表面から掻き取られる。掻き取られ

たシート11、即ち、吸収性材料は、必要に応じて図示しないロール等に巻き取られる。尚、吸収性材料は、多価アルコールを含むことで適度な柔軟性や強度を備えているので、スクレーパー3によって掻き取られる際に、例えばほぼ90°、更には180°に曲げられても、折れることはない。また、吸収性材料に張力（テンション）を加えて、シート11を
5 ドライヤードラム1表面から引き剥がすこともできる。これにより、少なくとも片面が平滑なシート状の吸収性材料（吸収性材料(I) または吸収性材料(II)）が得られる。

本発明では、以上のように、含水ゲルを加圧しながらその水分を減少
10 させることで、吸収速度や加圧下での吸収倍率に優れた吸収性材料(I)を得ることができる。また、本発明では、以上のように、気泡含有ゲルを加圧し、好ましくは加圧と同時に水分を減少させることで、上記吸収性材料(I) よりもさらに吸収速度や加圧下での吸収倍率に優れた吸収性材料(II)を得ることができる。

15 一般的に、一旦、粉末状の吸収性材料を得た後、この粉末状の吸収性材料を例えばシート状に成形した場合、得られる吸収性材料の加圧下での吸収倍率や吸収速度は、成形前の吸収性材料と比較すると大幅に低下する。このため、従来は、加圧下での吸収倍率や吸収速度に優れる成形品としての吸収性材料を得ることが困難であった。しかしながら、本発
20 明によれば、含水ゲルあるいは気泡含有ゲルから直接成形（シート化）することが可能であり、従来になく高い値の成形品（例えばシート状の吸収性材料(I)・(II)）を得ることができる。

本発明において、上記ゲルとして含水ゲルを用いた場合の成形品（シート）としての吸収性材料(I)の吸収速度は、150秒以下であり、表面

架橋剤の併用や上記含水ゲル中の水分量や可溶成分量、親水性架橋重合体の主鎖の種類、含水ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、好ましくは 100秒以下、より好ましくは50秒以下、特に好ましくは30秒以下の高吸収速度とすることができる。但し、上記吸水速度が
5 1秒以下、特に 0.5秒以下の場合、吸水速度が速すぎて液の拡散が低下する虞れがあるので好ましくない。

また、本発明において、上記ゲルとして含水ゲルを用いた場合の成形品（シート）としての吸収性材料(I)の吸収倍率、特に、加圧下での吸収倍率は、15 g/g以上であり、表面架橋剤を併用したり、上記含水ゲル
10 中の水分量や可溶成分量、親水性架橋重合体の主鎖の種類、含水ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、好ましくは20 g/g以上、より好ましくは25 g/g以上の高倍率とすることができる。

一方、本発明において、上記ゲルとして気泡含有ゲルを用いた場合の成形品（シート）としての吸収性材料(II)の吸収速度は、150 秒以下で
15 あり、表面架橋剤を併用したり、上記気泡含有ゲル中の水分量や可溶成分量、気泡の孔径や単位体積あたりの数、親水性架橋重合体の主鎖の種類、気泡含有ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、好ましくは 100秒以下、より好ましくは50秒以下、特に好ましくは30秒以下、最も好ましくは20秒以下の高吸収速度とすることができる。但し、
20 上記吸水速度が1秒以下、特に 0.5秒以下の場合、吸水速度が速すぎて液の拡散が低下する虞れがあるので好ましくない。

また、本発明において、上記ゲルとして気泡含有ゲルを用いた場合の成形品（シート）としての吸収性材料(II)の吸収倍率、特に、加圧下での吸収倍率は、15 g/g以上であり、表面架橋剤を併用したり、上記気泡

含有ゲル中の水分量や可溶成分量、気泡の孔径や単位体積あたりの数、親水性架橋重合体の主鎖の種類、気泡含有ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、好ましくは20 g/g以上、より好ましくは25 g/g 以上、特に好ましくは30g/g 以上の高倍率とすることができる。このように、上記ゲルとして気泡含有ゲルを用いることにより、吸収速度が20秒以下、加圧下での吸収倍率が30g/g 以上という極めて優れた吸収特性を有する、例えばシート状に成形された吸収性材料(II)を得ることができる。

尚、従来は、粉末状の吸水性樹脂を成形（例えばシート化）した場合、得られる吸収性材料の加圧下での吸収倍率や吸収速度は大幅に低下したが、本発明では、従来になく高い値の成形品（吸収性材料）を得ることができる。

本発明によれば、このように、含水ゲルあるいは気泡含有ゲルを加圧し、これら含水ゲルあるいは気泡含有ゲルの水分を減少させることで、従来の吸収性材料に比べて吸水速度並びに加圧下での吸収倍率に特に優れた吸収性材料（吸収性材料(I)または吸収性材料(II)）を得ることができる。

つまり、親水性架橋重合体の含水ゲルあるいは親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを加圧する際に、これら含水ゲルあるいは気泡含有ゲルが有する三次元網目構造から水性溶媒が脱離することで、この三次元網目構造に加圧による歪みが生じる。

このため、例えば、上記ゲルとして含水ゲルを含むゲル組成物10を加圧することで、図2（a）に示すように、含水ゲル粒子、つまり、ゲル状の親水性架橋重合体粒子としての非発泡の吸水性樹脂30は、水分

減少分、加圧方向に大きく圧縮される一方、加圧方向に対して垂直な方向に広がるように延伸される。

一方、例えば、上記ゲルとして気泡含有ゲルを含むゲル組成物 10 を加圧することで、図 3 (a) に示すように、気泡含有ゲル粒子、つまり、
5 ゲル状の親水性架橋重合体粒子としての、内部に気泡 31a を有する吸水性樹脂 31 は、水分減少分、加圧方向に大きく圧縮される一方、加圧方向に対して垂直な方向に広がるように延伸される。

この結果、これら吸水性樹脂 30・31 は、各々、圧縮比が 2 以上、好ましくは 5～1000、より好ましくは 10～200、さらに好ましくは 15～
10 100 となるように、偏平に歪んだ状態で圧縮、固定される。

本発明において圧縮比とは、吸水性樹脂の圧縮方向の収縮比に対する、吸水性樹脂の延伸方向の膨張比の比で表される。

従って、上記各吸水性樹脂 30・31 の圧縮比は、各々、以下の方法により測定することができる。ここでは、吸水性樹脂 30 として、含水
15 ゲルの一次粒子を用いるものとする。また、吸水性樹脂 31 として、気泡含有ゲルの一次粒子を用いるものとする。

吸水性樹脂 30 の圧縮比を用いる場合には、先ず、吸水性樹脂 30 の平均粒子径を求める。次いで、加圧後の吸水性樹脂 30 の圧縮方向の厚み D_1 と延伸方向の平均長さ（直径） D_2 とを例えばノギス等を用いて
20 0.01mm 単位で測定する。そして、用いた吸水性樹脂 30 の平均粒子径で加圧後の吸水性樹脂 30 の圧縮方向の厚み D_1 を割って収縮比 X を求める。同様に、用いた吸水性樹脂 30 の平均粒子径で加圧後の吸水性樹脂 30 の延伸方向の平均長さ（直径） D_2 を割って膨張比 Y を求める。上記の操作を 10 個～100 個の粒子について測定し、 Y/X の平均値をもっ

3 4

て上記吸水性樹脂 3 0 の圧縮比とする。

吸水性樹脂 3 1 の圧縮比も、上記吸水性樹脂 3 0 の圧縮比と同様の方法で測定することができる。つまり、先ず、吸水性樹脂 3 1 の平均粒子径を求める。次いで、加圧後の吸水性樹脂 3 1 の圧縮方向の厚み D_1 と
5 延伸方向の平均長さ（直径） D_2 とを例えばノギス等を用いて 0.01mm 単位で測定する。そして、用いた吸水性樹脂 3 1 の平均粒子径で加圧後の吸水性樹脂 3 1 の圧縮方向の厚み D_1 を割って収縮比 X を求める。同様に、用いた吸水性樹脂 3 0 の平均粒子径で加圧後の吸水性樹脂 3 1 の延伸方向の平均長さ（直径） D_2 を割って膨張比 Y を求める。上記の操作
10 を 10 個～ 100 個の粒子について測定し、 Y/X の平均値をもって上記吸水性樹脂 3 1 の圧縮比とする。

上記圧縮比が 2 未満であれば、圧縮後の吸水性樹脂 3 0・3 1 が嵩高く、吸収性材料、ひいては該吸収性材料を含む吸収性物品を小型化することが困難となるので好ましくない。また、上記圧縮比が 2 未満であ
15 れば、吸水性樹脂 3 0・3 1 の歪みが小さくなることから、十分な吸収速度の向上効果が得難い。また、圧縮比が 1.000 を越える場合、吸水性樹脂 3 0・3 1 の歪みが大きくなりすぎてその形状が破壊され、吸水、膨張後に元の形状に復元することが困難となる虞れがある。

このように、上記吸水性樹脂 3 0・3 1 は、加圧（圧縮）によりその
20 架橋構造が歪められ、この結果、偏平に歪んだ状態で圧縮、固定（不動化）されている。このため、該吸水性樹脂 3 0・3 1 は内部に歪みエネルギーを有しており、水と接触すると、この歪みエネルギーが解放されることから、上記架橋構造の歪みに抗するように各座標軸（ x, y, z ）の向きに異なる大きさの内部応力が生じる。

このため、吸水性樹脂 3 0 は、水と接触すると、図 2 (b) に示す加圧（圧縮）前の状態に復元すべく、水を素早く吸収し、上記内部応力により異方性を有するように膨潤（異方膨潤）する。

つまり、上記吸水性樹脂 3 0 は、図 2 (b) に示すゲル状の初期状態
5 から、加圧により、図 2 (a) に示す圧縮状態に移行し、吸水、膨潤により、再び図 2 (b) に示す加圧前の状態に復元する。該吸水性樹脂 3 0 は、加圧前と吸水後とで同じ形状を有している。

また、吸水性樹脂 3 1 は、水と接触すると、図 3 (b) に示す加圧（圧縮）前の状態に復元すべく、水を素早く吸収し、上記内部応力により
10 異方性を有するように膨潤（異方膨潤）する。

つまり、上記吸水性樹脂 3 1 は、図 3 (b) に示すゲル状の初期状態から、加圧により、図 3 (a) に示す圧縮状態に移行し、吸水、膨潤により、再び図 3 (b) に示す加圧前の状態に復元する。該吸水性樹脂 3 1 もまた、加圧前と吸水後とで同じ形状を有している。

15 しかも、上記吸水性樹脂 3 1 は、図 3 (a) ・ (b) に示すように、気泡 3 0 a を有していることで、非発泡の吸水性樹脂 3 0 の倍以上の B E T 比表面積（乾燥時）を有すると共に、水性液体が移行するのに必要な導液空間をその内部に十分に確保している。このため、本発明によれば、前述したように、吸収速度が 20 秒以下、加圧下での吸収倍率が 30 g /
20 g 以上という極めて優れた吸収特性を得ることができる。

尚、米国特許第 4,920,202 号、同第 5,075,344 号、同第 5,145,906 号等では、親水性架橋重合体の含水ゲルを乾燥し、更に、必要により粉碎することで吸水性樹脂粉末を得る方法が開示されている。

しかしながら、ゲルを単に乾燥しただけでは等方向に収縮して乾燥す

るため、吸水性樹脂は歪みをもつことなく乾燥され、粉末となる。その結果、得られた吸水性樹脂は、吸水、膨潤時には相似形に膨潤する。

これに対し、本発明では加圧しながら水分を減少させることで加圧によって歪んだゲルがそのまま歪んだ形で収縮するため形状記憶する。尚、
5 形状記憶には、吸水性樹脂（吸水性樹脂 30・31）が架橋構造を有していること、および、該吸水性樹脂の加圧前の状態がゲル状態にあることが必須であり、架橋構造を持たない重合体では形状記憶が不可能である。

このように、上記吸水性樹脂 30を含む本発明の吸収性材料(I) およ
10 び上記吸水性樹脂 31を含む本発明の吸収性材料(II)は、上記吸水性樹脂 30・31が、加圧前の形状を記憶していることで、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れている。

本発明にかかる上記吸収性材料(I)・(II)の含水率は、80重量%以下が好ましく、5重量%～50重量%の範囲内がより好ましく、5重量%～
15 30重量%の範囲内が特に好ましく、6重量%～25重量%の範囲内が最も好ましい。上記吸収性材料(I)・(II)の含水率は、例えば、ゲルを加圧しながら水分を減少させることで調整されるが、加圧後、必要に応じて別途、水分を添加したり乾燥を行って調整してもよい。

尚、吸収性材料(I)・(II)の含水率とは、各吸収性材料(I)・(II)に
20 含まれる前記水性溶媒、親水性架橋重合体、および多価アルコールの合計量に対する該水性溶媒の割合を示す。そして、吸収性材料(I)・(II)が成形補助材料やその他の構成材を含む場合には、上記の含水率を算出する際に、これら成形補助材料やその他の構成材の量を考慮に入れない。

上記含水率の測定方法、加圧下の吸収倍率の測定方法、並びに、吸収

速度の測定方法については、発明を実施するための最良の形態にて詳述する。尚、上記の如く定義される含水率は理論上の値であり、発明を実施するための最良の形態にて測定される含水率は実測値である。しかしながら、これら両値には殆ど差が無く、従って、実測値を上記の如く定義される含水率であると実質上、見なすことができる。

また、本発明では、前記圧縮装置を併置したドラムドライヤーを用いてゲル組成物10を圧延してシート状にすることにより、ゲル組成物10を連続的に処理することができる。即ち、吸収性材料(I)または吸収性材料(II)を連続的に製造することができる。

10 このようにして得られた上記シート状の吸収性材料(I)・(II)は、共に柔軟性に優れ、例えば、ガーレー剛柔軟度法にて測定された柔軟度は何れも、1,000mgf以下、好ましくは500mgf以下、さらに好ましくは200mgf以下、特に好ましくは100mgf以下である。尚、柔軟度の測定方法については、発明を実施するための最良の形態にて説明する。

15 以上のように、本発明にかかる吸収性材料(I)の製造方法(i)は、親水性架橋重合体の含水ゲルを加圧(圧延)しながら水分を減少させる方法である。本発明において、上記含水ゲルはさらに多価アルコールを含むことが好ましい。さらに、上記含水ゲル中の水分量は30重量%~90重量%の範囲内であることが好ましい。また、上記吸収性材料(I)は、粒
20 子状で得ることもできるが、上記含水ゲルを圧延してシート状にすることが好ましい。

本発明にかかる吸収性材料(II)の製造方法(ii)は、親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを加圧する方法であり、好ましくは、加圧しながら上記気泡含有ゲルの水分を減少させる方法である。本発明において、上記気

- 泡含有ゲルはさらに多価アルコールを含むことが好ましい。さらに、上記気泡含有ゲル中の水分量は30重量%～90重量%の範囲内であることが好ましい。製造方法(ii)でも、製造方法(i)同様、上記吸収性材料(II)は、粒子状で得ることもできるが、上記気泡含有ゲルを圧延してシート
- 5 状にすることが好ましい。

上記の製造方法(i)・(ii)によれば、吸水により、異方性を有するように膨潤する吸水性樹脂を含み、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れる吸収性材料(I)・(II)を提供することができる。

- 10 そして、上記親水性架橋重合体の含水ゲルおよび気泡含有ゲルがさらに多価アルコールを含むことで、これらゲルをシート状に成形し易くなる。このため、これらゲルから直接シート状の吸収性材料を得ることができると共に、柔軟性や強度、クッション性等に優れる吸収性材料(I)・(II)を得ることができる。

- 15 さらに、上記製造方法(i)において、表面架橋剤を併用したり、上記親水性架橋重合体の主鎖の種類、親水性架橋重合体の含水ゲル中の水分量や可溶成分量、該含水ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、より一層、得られる吸水性樹脂(吸水性樹脂30)および吸収性材料(I)の形状記憶力を向上させることができる。

- 20 また、上記製造方法(ii)において、表面架橋剤を併用したり、上記親水性架橋重合体の主鎖の種類、親水性架橋重合体の気泡含有ゲル中の水分量や可溶成分量、該気泡含有ゲルの平均粒子径や乾燥平均粒子径等を特定することで、より一層、得られる吸水性樹脂(吸水性樹脂31)および吸収性材料(II)の形状記憶力を向上させることができる。

しかも、上記の製造方法(i)・(ii)によれば、親水性架橋重合体のゲル、つまり、上記含水ゲルまたは気泡含有ゲルを一旦粉末状にすることなく、該親水性架橋重合体が固定された吸収性材料(I)・(II)を製造することができる。従って、乾燥して粉碎し、ふるい分けする等の各種工程が不要となるので、粉塵が発生することがなく、取り扱いが容易となり、作業環境が改善されると共に、製造工程が簡略化され、生産性を向上させることができる。これにより、不織布等の固定化基材を用いなくとも、含水ゲルや気泡含有ゲルより直接、シート状の吸収性材料を安価にかつ簡単に製造することができる。そして、上記の方法によれば、親水性架橋重合体、即ち、吸水性樹脂の含有量が従来よりも多い吸収性材料を製造することができる。

さらに、上記の製造方法(i)・(ii)によれば、得られる吸収性材料(I)・(II)に柔軟性や強度を付与することができると共に、ゲルを圧延してシート状にするので、該吸収性材料(I)・(II)をロール等に巻き取り、張力を加えることができる。これにより、吸収性材料(I)や吸収性材料(II)を連続的に製造することができる。

また、上記吸収性材料(I)・(II)をシート状に成形する場合には、シートの第1面と第2面とで温度差が生じるように加圧と同時に加熱することが好ましい。

上記の製造方法によれば、シートの第1面と第2面とで温度差が生じるように加圧と同時に加熱することで、シートの第1面と第2面とで前記吸水性樹脂の架橋構造の歪みの程度に差が生じる。このため、吸水、膨潤時に、シートの第1面と第2面とで吸水性樹脂の復元力が異なり、

ようにカールしながら膨潤する。従って、このようにして得られた吸収性材料(I)・(II)を、例えばオムツや生理用ナプキン等の衛生材料(吸収性物品)に用いた場合、ボディーラインにフィットし、液モレを防止することができる。

- 5 また、上記の製造方法により得られる吸収性材料(I)は、吸水により異方性を有するように膨潤する吸水性樹脂(吸水性樹脂30)を含んでいる。さらに、上記の製造方法により得られる吸収性材料(II)も吸水により異方性を有するように膨潤する吸水性樹脂(吸水性樹脂31)を含んでいる。
- 10 つまり、本発明にかかる吸水性樹脂(吸水性樹脂30・31)としての親水性架橋重合体粒子は、例えば、親水性架橋重合体のゲル粒子が加圧される際に、該ゲル粒子の三次元網目構造から水性溶媒が脱離することで圧縮されている。従って、該吸水性樹脂(吸水性樹脂30・31)の三次元網目構造には圧縮による歪みが生じている。このため、該吸水
- 15 性樹脂(吸水性樹脂30・31)は、内部に歪みエネルギーを有し、圧縮前の状態に回復すべく、水と接触すると水を素早く吸収して異方性を有するように膨潤する。

- この結果、上記吸水性樹脂(吸水性樹脂30・31)は、歪みのない圧縮前の状態に復元される。つまり、上記吸水性樹脂(吸水性樹脂30
- 20 ・31)は圧縮前の状態を記憶している。本発明において圧縮比は、上記吸水性樹脂(吸水性樹脂30・31)の圧縮の度合いを表す。吸収特性の十分な向上効果を得るためには、圧縮比が2～1,000の範囲内となるように圧縮されていることが好ましい。このように、本発明の吸水性樹脂(吸水性樹脂30・31)は、歪められた架橋構造に対して、圧縮

4 1

前の状態に回復しようとする力が働くことにより、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れている。

また、本発明にかかる上記吸水性樹脂は、その内部に気泡を有していることが好ましい。上記吸水性樹脂が、その内部に気泡を有していること
5 とで、該吸水性樹脂内部に水性液体が移行するのに必要な導液空間が充分に確保されている。従って、上記吸水性樹脂がその内部に気泡を有する場合、水性液体の通液性や拡散性に優れ、かつ、毛細管現象により、吸水速度や保水能等が向上される。

また、以上のように、本発明にかかる吸水性樹脂（吸水性樹脂 3 0 ・
10 3 1）が吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れることから、上記吸水性樹脂（吸水性樹脂 3 0 ・ 3 1）を含む本発明の本発明の吸収性材料(I) ・ (II)もまた、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れている。

さらに、本発明の吸収性材料(I) ・ (II)は、上記吸水性樹脂（吸水性
15 樹脂 3 0 ・ 3 1）自身で保型してなる構成であることから、吸水性樹脂をパルプや不織布等の基材に挟持ないし担持してなる従来の吸収性材料と比較して、単位面積当たりの親水性架橋重合体量、即ち、吸水性樹脂量を多くすることができる。このため、吸収速度や加圧下の吸収倍率を従来よりも向上させることができる。つまり、該吸収性材料(I) ・ (II)
20 は、水や体液、ドリップ等の水性液体に接触したときに、該水性液体を速やかに吸収することができる。

上記吸収性材料(I) ・ (II)の含水率は80重量%以下であり、必要に応じて、多価アルコールや成形補助材料をさらに含んでいる。また、上記の方法により得られるシート状の吸収性材料(I) ・ (II)は、その吸収速

度が 150秒以下であり、かつ、加圧下の吸収倍率が15 g/g以上であり、好ましくは20 g/g以上、より好ましくは25 g/g以上、特に好ましくは30 g/g 以上である。

上記吸収性材料(I)・(II)が多価アルコールを含む場合、該吸収性材料(I)・(II)は、柔軟性や強度、クッション性等に特に優れるものとなる。また、上記吸収性材料(I)・(II)が成形補助材料を含む場合には、該吸収性材料(I)・(II)の保形性がより一層良好となると共に、柔軟性や強度が向上する。

さらに、上記吸収性材料(I)・(II)は、上記吸水性樹脂（吸水性樹脂 30・31）が圧縮前の状態に回復すべく異方性を有するように膨潤することで、例えば、予め、該吸収性材料(I)・(II)を部分的に加熱することにより、加熱部分（加熱面）の吸水性樹脂の架橋構造と非加熱部分（加熱面）の吸水性樹脂の架橋構造とで歪みの程度に差が生じるように成形しておけば、得られた吸収性材料(I)・(II)が例えば平面のシートであっても、吸水により、曲率を有するようにカールして膨潤する。

このため、該吸収性材料を、例えばオムツや生理用ナプキン等の衛生材料（吸収性物品）に用いた場合、吸水時に該吸収性材料が体の丸みに沿ってカーブを描くようにカールすることでボディーラインにフィットし、液モレを防止することができる。

また、上記吸収性材料(I)・(II)は、柔軟度1,000mgf以下のシート状であることが好ましい。これにより、上記吸収性材料(I)・(II)および、該吸収性材料(I)・(II)を含む吸収性物品に、いわゆるソフト感や良好な使い心地を付与することができる。

尚、上記の説明においては、吸収性材料(I)・(II)がシート状に形成

されている場合を例に挙げたが、これら吸収性材料(I)・(II)の形状は、例えば、ブロック状、板状、フィルム状等であってもよく、また、粉碎して粉末状にしてもよく、特に限定されるものではない。

また、本発明のシート状の吸収性材料(I)・(II) (シート)の厚みは、
5 0.01mm～5 mm、好ましくは0.1mm～3 mm、さらに好ましくは0.5mm～1 mmであり、前記圧縮比を調整することにより、容易に調整することができる。そして、上記圧縮比は、例えば、時間、温度、圧縮装置とドラムドライヤーとの間のクリアランス等を調節することにより、容易に調整することができる。

10 さらに、上記吸収性材料(I)・(II)は、上記親水性架橋重合体の含水ゲルあるいは親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを加圧した後、一旦粉末状にしてからシート化することによってシート状に形成されていてもよい。但し、取り扱い性や作業環境、生産性等の面からは、上記含水ゲルおよび気泡含有ゲルが多価アルコールを含み、これらゲルを一旦粉末状
15 にすることなく、直接シート化することが好ましい。

また、上記の説明においては、吸収性材料(I)または吸収性材料(II)として、例えば、含水ゲルあるいは気泡含有ゲルと多価アルコールとの混合物が、成形補助材料としての繊維と混合されてなる構成を例に挙げたが、これら吸収性材料(I)・(II)の構成は、特に限定されるものではない。
20

上記吸収性材料(I)・(II)の構成としては、上記混合物と繊維とを混合した構成の他に、例えば、織布や不織布、紙等のように、シート状に形成した複数の繊維間に混合物を挟持した構成；混合物と繊維とを混合してシート状に形成した後、複数の該シートでもってシート状に形成し

た繊維を挟持した構成；混合物と繊維とを混合してシート状に形成した後、該シートを、シート状に形成した複数の繊維でもって挟持した構成；等が挙げられる。

- また、本発明にかかる吸収性物品は、上記構成の吸収性材料(I) およ
5 び吸収性材料(II)から選ばれる少なくとも一方の吸収性材料を含んでな
っている。つまり、吸収性材料(I)・(II)は、それ自体で、或いは、他
の素材と組み合わせることにより、吸収性物品とされる。該吸収性物品
の構成は、特に限定されるものではないが、吸収性物品を例えば紙オム
ツや生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料として供する場合には、
10 上記構成のシート状の吸収性材料(I) またはシート状の吸収性材料(II)
を、透液性を有するシートと、不透液性を有するシートとで挟持してな
る構成、若しくは、上記構成のシート状の吸収性材料(I) またはシート
状の吸収性材料(II)を、透液性を有する2枚のシートで挟持してなる構
成が好適である。吸収層としての吸収性材料(I)・(II)は優れた吸収特
15 性を備えているので、例えば吸収性物品が紙オムツである場合には、尿
の漏れを防止することができると共に、いわゆるドライ感を付与するこ
とができる。

- 上記の透液性を有するシート（以下、液透過性シートと称する）は、
水性液体を透過する性質を備えた材料からなっている。液透過性シート
20 の材料としては、例えば、再生セルロース系不織布等の不織布、レーヨ
ン等の合成繊維からなる織布、コットンカードウェブ等のウェブ或いは
マット；綿状パルプ、紙；ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステ
ル、ポリアミド等からなる多孔質の合成樹脂フィルム等が挙げられる。
尚、液透過性シートは、吸収性材料を収容することができる程度の大き

さを有する袋体状に形成されていてもよい。

上記の不透過性を有するシート（以下、液不透過性シートと称する）は、水性液体を透過しない性質を備えた材料からなっている。液不透過性シートの材料としては、例えば、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等からなる合成樹脂フィルム；これら合成樹脂と不織布との複合材からなるフィルム；上記合成樹脂と織布との複合材からなるフィルム等が挙げられる。尚、液不透過性シートは、蒸気を透過する性質を備えていてもよい。

本発明にかかる吸収性物品の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、上記の液不透過性シート、吸収性材料(I) および吸収性材料(II)から選ばれる少なくとも一方の吸収性材料、並びに、上記の液透過性シートを互いに重ね合わせるだけでよい。また、必要に応じて、重ね合わせたシートを、その周縁部で貼着固定したり、部分的に貼着固定したり、或いは、スリットを入れたり、エンボス加工等の加工処理を施してもよい。尚、シート状に成形された吸収性材料（吸収性材料(I) または吸収性材料(II)の片面に、液不透過性シートまたは液透過性シートを重ね合わせることにより、吸収性物品を形成することもできる。さらに、例えば、液不透過性シート上または液透過性シート上に、前記ゲルまたはゲル組成物を載置（塗布）した後、該ゲル或いはゲル組成物を加圧（圧延）することにより、吸収性材料、即ち、吸収性物品を製造することもできる。また、シート状の吸収性材料(I) またはシート状の吸収性材料(II)を短冊状等に切断した後、セルロース繊維等と混合することにより、吸収性物品を形成してもよい。

次に、図 4 を参照しながら、本発明にかかる吸収性物品の一例として

4 8

の紙オムツについて以下に簡単に説明する。尚、吸収性物品は、紙オムツにのみ限定されるものではない。

紙オムツは、図 4 に示すように、液不透過性シートであるバックシート 2 1、上記シート状の吸収性材料(I) またはシート状の吸収性材料(I) 5 1)としてのシート状の吸収性材料 2 2、および、液透過性シートであるトップシート 2 3 等で構成されている。バックシート 2 1 並びにトップシート 2 3 は、所定形状に形成されている。そして、上記のバックシート 2 1、吸収性材料 2 2、および、トップシート 2 3 は、両面テープ等を介して、この順に互いに貼着されている。また、該貼着物における所 10 定位置に、いわゆるレッグギャザー 2 4 ・ 2 4、および、いわゆるウエストギャザー 2 5 ・ 2 5 が設けられている。さらに、上記貼着物における所定位置に、いわゆるテープファスナー 2 6 ・ 2 6 が取り付けられている。これにより、吸収性物品としての紙オムツが作成されている。

上記の紙オムツは、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や 15 保形性に優れ、かつ、柔軟性や強度に優れている吸収性材料 2 2 を用いてなるので、尿に接触したときに、該尿を速やかに吸収することができる。つまり、尿の漏れ等が生じることなく、使用状態が良好な紙オムツを提供することができる。

しかも、上記の紙オムツは、吸収性材料 2 2 が吸水膨潤時にカールしながら膨潤するため、ボディーラインにフィットし、液モレをより一層 20 防止することができる。

以上のように、吸収性物品が上記の吸収性材料（吸収性材料(I) および吸収性材料(II)から選ばれる少なくとも一方の吸収性材料）を含んでなることで、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性に優れる吸

収性物品を提供することができると共に、得られる吸収性物品にいわゆるソフト感や良好な使い心地を付与することができる。従って、肌触りに優れた吸収性物品を提供することができる。

また、従来、吸収性物品の総重量に対する親水性架橋重合体の割合は40重量%未満と比較的低濃度であったが、上記の構成によれば、吸収性物品の総重量に対する親水性架橋重合体の割合を、凡そ40重量%～80重量%、より好ましくは凡そ50重量%～80重量%、さらに好ましくは凡そ60重量%～80重量%の高濃度とすることができる。

従って、従来の吸収性物品と同等以上の吸収特性を維持したまま、吸収性物品を薄型化、小型化することができる。また、含水ゲルまたは気泡含有ゲルを加圧することにより吸収性材料(I)・(II)を形成している
10 ので、吸収性材料(I)・(II)および吸収性物品の製造工程、包装工程、輸送工程等の各種工程において、親水性架橋重合体が吸収性材料(I)・(II)内において移動することはなく、また、吸収性材料(I)・(II)から脱落する（こぼれ落ちる）こともない。さらに、上記吸収性材料(I)・(II)を例えばシート状に成形した場合、吸水性樹脂を一旦粉末状にして
15 からシート状に形成して得られた従来の吸収性材料と異なり、本発明の吸収性材料(I)・(II)は、吸水、膨潤後もシート状に保たれている。このため、吸水、膨潤後であっても、該吸収性材料(I)・(II)からオムツ等からゲルが脱落する（こぼれ落ちる）ことがない。

尚、上記の吸収性材料(I)・(II)に、消臭剤、香料、各種薬剤、各種
20 の無機粉末、水溶性高分子、植物育成助剤、殺菌剤、防黴剤、発泡剤、顔料、染料、カーボンブラック、活性炭、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等をさらに添加し、これにより、吸収性材料(I)・(

II) または吸収性物品に種々の機能をさらに付与することもできる。

上記の吸収性材料(I)・(II)や吸収性物品は、水性液体の吸収や吸湿等を目的とする用途、例えば、紙オムツ(使い捨てオムツ)や生理用ナプキン、タンポン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料、結露吸水シート、農園芸用保水材、土木用止水材、メディカルシートやベッドパッド等の医療材料、食品用鮮度保持材、食品用ドリップ吸収材、タオル、包帯等の種々の用途に好適に用いられる。尚、吸収性材料(I)・(II)や吸収性物品の用途は、特に限定されるものではない。

図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかる吸収性材料の製造方法の一例を説明するものであり、圧延装置を併置したドラムドライヤーの概略の断面図である。

図2(a)は、本発明にかかる吸収性材料に含まれる非発泡の吸水性樹脂が圧縮された状態を示す説明図である。

図2(b)は、図2(a)に示す吸水性樹脂が吸水により膨潤した状態を示す説明図である。

図3(a)は、本発明にかかる他の吸収性材料に含まれる、内部に気泡を有する吸水性樹脂が圧縮された状態を示す説明図である。

図3(b)は、図3(a)に示す吸水性樹脂が吸水により膨潤した状態を示す説明図である。

図4は、本発明における吸収性材料を用いた吸収性物品としての紙オムツを一部破断面で示す概略の斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、吸収性材料の諸性能は、以下の方法で測定した。

(a) 含水率

- 5 先ず、シート状の吸収性材料を10cm×10cmの大きさに切断し、該吸収性材料（以下、切断シートと称する）の重量 W_0 （g）を測定した。次に、上記の切断シートを、180℃に温度調節されたオーブン（東京理科学器械株式会社製：型式 NDO-450）に入れて3時間放置した。次いで、切断シートを取り出して、シリカゲルが入っているデシケータ内
10 に載置し、5分間放冷した後、その重量 W_1 （g）を測定した。そして、これら重量 W_0 ・ W_1 から、次式、

含水率（重量％）

$$= [(\text{重量 } W_0(\text{g}) - \text{重量 } W_1(\text{g})) / \text{重量 } W_0(\text{g})] \times 100$$

に従って含水率（重量％）を算出した。

15 (b) 吸収倍率

- 吸収性材料 0.2g を不織布製のティーバッグ式袋（60mm×60mm）に入れ、開口部をヒートシールした後、0.9重量％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30分後にティーバッグ式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、ティーバッグ式袋
20 の重量 W_2 （g）を測定した。また、同様の操作を吸収性材料を用いに行い、そのときの重量 W_3 （g）を測定した。そして、これら重量 W_2 ・ W_3 から、次式、

吸収倍率（g/g）

$$= (\text{重量 } W_2(\text{g}) - \text{重量 } W_3(\text{g})) / \text{吸収性材料の重量}(\text{g})$$

に従って吸収倍率 (g/g)を算出した。

(c) 加圧下の吸収倍率

- 先ず、内径 160mm、高さ20mmのガラス製シャーレ内に、直径 120mmのガラス製フィルター板 (G # 1) を載置した後、該シャーレに 0.4重量 % 食塩水を注いだ。該食塩水は、該食塩水の水面と、上記フィルター板の上面とがほぼ一致するような量とした。次に、フィルター板上に、濾紙 (東洋濾紙株式会社製 : TOYO FILTER PAPER No.2) を載置した。
- そして、吸収性材料がシート状である場合には、該シート状の吸収性材料を 3.1cm× 3.1cmの大きさに切断し、該吸収性材料 (以下、切断シートと称する) の重量 W_1 (g) を測定した。また、内径55mm、高さ60mmのアクリル樹脂製円筒の底部に、400メッシュのステンレス製金網を
- 10 固定することにより、支持円筒を作成した。次に、上記の切断シートを、支持円筒内、即ち、金網上に載置し、さらに、該切断シート上に、重りとしての円柱状の真鍮製プランジャーを載置することにより、測定円筒を作成した。プランジャーは、切断シートに対して、50 g/cm²の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。そして、
- 15 上記切断シート、支持円筒およびプランジャーの合計の重量、即ち、測定円筒の重量 W_2 (g) を測定した。

- 次いで、該測定円筒を、上記の濾紙上に載置した。そして、濾紙上に測定円筒を載置した時点から、30分間にわたって測定円筒内の切断シートに上記食塩水を吸収させた。つまり、切断シートに 0.4重量 % 食塩水を
- 20 加圧下で吸収させた。また、この間、上記食塩水の量がほぼ一定となるように、即ち、上記食塩水の水面とフィルター板の上面とがほぼ一致するように、シャーレに 0.4重量 % 食塩水を適宜注ぎ足した。30分間経

過後、測定円筒の重量 W_0 (g)を測定した。そして、これら重量 W_1 ・ W_2 ・ W_3 から、次式、

加圧下の吸収倍率 (g/g)

$$= (\text{重量 } W_3(\text{g}) - \text{重量 } W_2(\text{g})) / \text{重量 } W_1(\text{g})$$

5 に従って加圧下の吸収倍率 (g/g)を算出した。

一方、吸収性材料が粉末状である場合には、3.1cm×3.1cmのシートに代えて、0.9 gの吸収性材料を、前記アクリル樹脂製円筒内部に均一に散布し、以下、同様に50 g/cm²の荷重下での吸収倍率を測定した。そして、上式に従って加圧下の吸収倍率 (g/g)を算出した。

10 (d) 吸収速度

吸収性材料がシート状である場合には、先ず、シート状の吸収性材料を2.54cm×2.54cm (1平方インチ)の大きさに切断し、該吸収性材料 (以下、切断シートと称する)の重量を測定した。一方、内径55mm、高さ15mmのポリプロピレン製容器に、切断シートの重量に対して10倍重量の生理食塩水を注いだ。次いで、該生理食塩水中に切断シートを投入した。そして、生理食塩水中に切断シートを投入した時点から、生理食塩水が切断シートに全て吸収されるまでの時間を測定し、この時間を吸収速度 (秒)とした。生理食塩水が切断シートに全て吸収されたか否かは、ポリプロピレン製容器を45°に傾けて、該生理食塩水の液溜まりが生じるか否かで判断した。つまり、液溜まりが生じない時点を、生理食塩水が切断シートに全て吸収された時点とした。

また、吸収性材料が粉末状である場合には、2.54cm×2.54cmのシートに代えて、1 gの吸収性材料を用いて、以下、同様に吸収速度を測定した。

(e) 柔軟性

柔軟性は、シート状の吸収性材料についてのみ測定し、その測定方法は、JIS L 1096に規定されたガーレー剛柔軟度法に従った。尚、柔軟性は、該方法にて測定された値（柔軟度）が小さい程、柔軟性が高いことを示す。

〔実施例 1〕

回転径が 120mmであるシグマ型羽根を 2 本有する内容積 10L のジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを反応器とした。該ニーダーは、系内を密封する蓋と、内容物に対して 66kg の圧力を加えることができる加圧蓋とを備えている。上記の反応器に、単量体成分としてのアクリル酸およびアクリル酸ナトリウム（中和率 75 モル %）の 38 重量 % 水溶液 5,000 g と、架橋剤としてのトリメチロールプロパントリアクリレート（以下、架橋剤 (A) と記す）2.85 g とを仕込んで反応液とした後、窒素ガスを吹き込んで系を窒素ガス置換した。単量体成分に対する上記架橋剤 (A) の使用量は、0.045 モル % である。

次に、ジャケットに 30℃ の温水を通し、反応液を加温しながら攪拌した。続いて、攪拌しながら、反応液に、重合開始剤としての過硫酸ナトリウムおよび L-アスコルビン酸を添加したところ、凡そ 1 分後に重合が開始した。単量体成分に対する過硫酸ナトリウムの使用量は、0.12 モル % であり、L-アスコルビン酸の使用量は、0.005 モル % である。

そして、30℃ で 60 分間重合を行った後、得られた塊状の含水ゲル（内容物）上に加圧蓋を乗せて 20 分間攪拌し、該含水ゲルを細分化した。これにより、粒子径が 0.2mm ~ 0.8mm に細分化された含水ゲルを得た。該含水ゲルの固形分は 38 重量 % であった。

次いで、細分化された上記の含水ゲル 800 g を、上記のニーダーと同様の構成を有するニーダーに仕込んだ。また、多価アルコールとしてのグリセリン 33.8 g と、表面架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業株式会社製；商品名 デナコール EX-810；以下、表面架橋剤(B)と記す）0.31 g との混合液を調製した。

次に、ジャケットに70℃の温水を通し、含水ゲルを加温しながら攪拌した。続いて、攪拌しながら、該含水ゲルに、上記の混合液を添加し、両者が均一に混合されるまで攪拌した。含水ゲルの固形分 100重量部に対するグリセリンの使用量は、11.1重量部であり、上記表面架橋剤(B)の使用量は、0.1重量部である。

次に、得られた混合物に、ポリエチレンテレフタレートからなる長さ 2 mm～3 mmのポリエステル繊維（成形補助材料）10.4 g を少しずつ添加し、該繊維の塊が無くなるまで混練した。含水ゲルの固形分 100重量部に対するポリエステル繊維の添加量は、3.4重量部である。これにより、含水ゲル組成物を得た。

続いて、上記の含水ゲル組成物を、開放式のシングルドラムドライヤー（カツラギ工業株式会社製 型式・NRXM750-N35C）、並びに、併置した圧縮装置を用いて圧延すると共に、ドライヤードラムによって、上記含水ゲル組成物(I)におけるドライヤードラムとの接触面を 150℃に加熱した。その後、得られたシートをドライヤードラム表面からスクレーパーを用いて掻き取った。これにより、厚み0.8mmのシート状の吸収性材料を得た。含水ゲル組成物の主な製造条件を、表1に記載した。

得られた吸収性材料の坪量は 490g/m²、含水率は 7.5重量%、吸収倍

率は30.2 g/g、加圧下の吸収倍率は25.2 g/g、吸収速度は68秒であった。
これら測定結果を表2に合わせて記載した。

〔比較例1〕

実施例1において、得られた含水ゲル組成物を、圧縮装置を用いずに
5 単にドラムドライヤーで150℃に加熱し、圧延せずにシート化した。その後、得られたシートをドライヤードラム表面からスクレーパーを用いて掻き取った。これにより、シート状の吸収性材料を得た。得られた吸収性材料の測定結果を表2に合わせて記載した。

〔比較例2〕

10 実施例1において、ドライヤードラムを加熱することなく、含水ゲル組成物を圧延した。これにより、含水ゲルの水分を減少させずに含水ゲル組成物をシート化した。その後、得られたシートをドライヤードラム表面（温度25℃）からスクレーパーを用いて掻き取った。これにより、シート状の吸収性材料を得た。得られた吸収性材料の測定結果を表2に
15 合わせて記載した。

〔比較例3〕

比較例2で得られたシート状の吸収性材料を、温度105℃に保たれた熱風循環式乾燥機に入れて乾燥させた。つまり、含水ゲルを圧延した後、その水分を減少させた。該吸収性材料の測定結果を表2に合わせて記載
20 した。尚、得られた吸収性材料はその保型性が低く、柔軟度の測定は不可能であった。

〔実施例2〕

実施例1における混合液に代えて、グリセリン76gを用いた以外は、実施例1と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得

た。含水ゲルの固形分 100重量部に対するグリセリンの使用量は、25重量部である。含水ゲル組成物の主な製造条件を表 1 に記載した。また、得られた吸収性材料の測定結果を表 2 に合わせて記載した。

〔実施例 3〕

- 5 実施例 1 における混合液に代えて、グリセリン 76 g と表面架橋剤(B) 0.31 g との混合液を用いた以外は、実施例 1 と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得た。含水ゲル組成物の主な製造条件を表 1 に記載した。また、得られた吸収性材料の測定結果を表 2 に合わせて記載した。

10 〔実施例 4〕

- 実施例 1 における混合液に代えて、グリセリン 76 g と表面架橋剤(B) 1.53 g との混合液を用いた以外は、実施例 1 と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得た。含水ゲルの固形分 100重量部に対する上記表面架橋剤(B) の使用量は、0.5重量部である。含水ゲル組成物の主な製造条件を表 1 に記載した。また、得られた吸収性材料の測定結果を表 2 に合わせて記載した。

〔実施例 5〕

- 実施例 1 における混合液に代えて、グリセリン 76 g と表面架橋剤(B) 1.53 g との混合液を用いると共に、ポリエステル繊維の添加量を、10.4 g から 16.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得た。含水ゲルの固形分 100重量部に対するポリエステル繊維の添加量は、5.3重量部である。含水ゲル組成物の主な製造条件を表 1 に記載した。また、得られた吸収性材料の測定結果を表 2 に合わせて記載した。

〔実施例 6〕

実施例 1 における混合液に代えて、グリセリン 304 g を用いた以外は、
実施例 1 と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得
た。含水ゲルの固形分 100 重量部に対するグリセリンの使用量は、100
5 重量部である。含水ゲル組成物の主な製造条件を表 1 に記載した。また、
得られた吸収性材料の測定結果を表 2 に合わせて記載した。

〔実施例 7〕

実施例 1 における架橋剤(A) の仕込み量を、2.85 g から 1.27 g に変更
すると共に、実施例 1 における混合液に代えて、グリセリン 76 g と表面
10 架橋剤(B) 1.53 g との混合液を用いた以外は、実施例 1 と同様の反応お
よび操作等を行い、シート状の吸収性材料を得た。単量体成分に対する
上記架橋剤(A) の使用量は、0.02 モル % である。含水ゲル組成物の主な
製造条件を表 1 に記載した。また、得られた吸収性材料の測定結果を表
2 に合わせて記載した。

15 〔実施例 8〕

実施例 7 におけるアクリル酸ナトリウムの 38 重量 % 水溶液に代えて、
単量体成分としてのアクリル酸およびアクリル酸ナトリウム（中和率 75
モル %）の 30 重量 % 水溶液 5,000 g を用いると共に、架橋剤(A) に代え
て、架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート（エチレン
20 グリコールの平均付加モル数 8 ; 以下、架橋剤(C) と記す）7.18 g を用
いた以外は、実施例 7 と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸
収性材料を得た。単量体成分に対する上記架橋剤(C) の使用量は、0.07
モル % である。また、含水ゲルの固形分は 30 重量 % であった。含水ゲル
組成物の主な製造条件を表 1 に記載した。また、得られた吸収性材料の

測定結果を表2に合わせて記載した。

〔実施例9〕

実施例1における混合液に代えて、グリセリン76gと表面架橋剤(B)
0.31gとの混合液を用いると共に、ポリエステル繊維を用いない（添加
5 しない）以外は、実施例1と同様の反応および操作等を行い、シート状
の吸収性材料を得た。含水ゲル組成物の主な製造条件を表1に記載した。
また、得られた吸収性材料の測定結果を表2に合わせて記載した。

〔実施例10〕

実施例1における混合液に代えて、グリセリン76gと表面架橋剤(B)
10 1.53gとの混合液を用いると共に、ポリエステル繊維に代えて、繊維長
約10mm～20mmのパルプ繊維（成形補助材料）76gを用いた以外は、実施
例1と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得た。
含水ゲルの固形分 100重量部に対するパルプ繊維の添加量は、25重量部
である。含水ゲル組成物の主な製造条件を表1に記載した。また、得ら
15 れた吸収性材料の測定結果を表2に合わせて記載した。

〔実施例11〕

実施例1において、ポリエステル繊維の繊維長を約20mm～30mmに変更
した以外は、実施例1と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸
収性材料を得た。該吸収性材料の乾燥時および膨潤時の補型性や吸収速
20 度は、実施例1で得られた吸収性材料よりもさらに優れていた。含水ゲ
ル組成物の主な製造条件を表1に記載した。また、得られた吸収性材料
の測定結果を表2に合わせて記載した。

5 8

表 1

		固 形 分 (重 量 %)	架 橋 剤 (モ ル %) (A)	グリ セ リン (重 量 部)	表面 架 橋 剤 (重 量 部) (B)	ポリエステル 繊維	
						(重 量 部)	(m m)
実 施 例	1	3 8	0. 0 4 5	1 1. 1	0. 1	3. 4	2 ~ 3
	2	3 8	0. 0 4 5	2 5	0	3. 4	2 ~ 3
	3	3 8	0. 0 4 5	2 5	0. 5	3. 4	2 ~ 3
	4	3 8	0. 0 4 5	2 5	0. 5	3. 4	2 ~ 3
	5	3 8	0. 0 4 5	2 5	0. 5	5. 3	2 ~ 3
	6	3 8	0. 0 4 5	1 0 0	0	3. 4	2 ~ 3
	7	3 8	0. 0 2	2 5	0. 5	3. 4	2 ~ 3
	8	3 0	架橋剤 (C) 0. 0 7	2 5	0. 5	3. 4	2 ~ 3
	9	3 8	0. 0 4 5	2 5	0. 1	0	2 ~ 3
	10	3 8	0. 0 4 5	2 5	0. 5	バルブ 繊維 2 5	1 0 ~ 2 0
	11	3 8	0. 0 4 5	1 1. 1	0. 1	3. 4	2 0 ~ 3 0

表 2

	($\frac{g}{m^2}$)	坪 量	(重 量%)	含 水 率	($\frac{g}{g}$)	吸 収 倍 率	($\frac{g}{g}$)	加 圧 下 の 吸 収 倍 率	(秒)	吸 収 速 度	(mgf)	柔 軟 度
5 実施例 1	490		7.5		30.2		25.2		68		750	
比較例 1	510		8.2		29.8		24.4		92		930	
比較例 2	990		54.1		15.5		9.8		270		—	
比較例 3	520		9.9		28.8		23.4		97		1020	
10 実施例 2	753		11.2		32.1		15.3		114		520	
実施例 3	474		16.2		24.2		25.1		71		260	
実施例 4	509		17.4		20.5		27.5		47		160	
実施例 5	273		12.9		22.2		27.5		23		490	
実施例 6	1108		17.8		21.6		17.8		83		310	
15 実施例 7	470		14.2		21.5		27.7		31		300	
実施例 8	510		20.0		18.1		26.7		36		150	
実施例 9	650		12.5		25.7		27.0		92		500	
実施例 10	1056		6.6		18.2		22.9		55		1000	
実施例 11	490		7.4		30.5		25.1		60		840	

20 表 2 に記載の結果から、含水ゲルを加圧しながらその水分を減少させることで、同じ含水ゲル組成物を用いても、加熱或いは加圧の何れか一方のみ、または、加熱と加圧とを別々に行う場合と比較して、加圧下の吸収倍率や吸収速度等の吸収特性により一層優れた吸収性材料を得ることができることが判る。さらに、本実施例によれば、加圧下の吸収倍率

や吸収速度、柔軟性等に特に優れたシート状の吸収性材料を得ることができることが判る。

また、実施例 1 ～ 11 に示されたシート状の吸収性材料について圧縮比を測定したところ、上記実施例 1 ～ 11 に示された吸収性材料の圧縮比は 10 ～ 100 であり、圧縮比 1 の吸収性材料である比較例 1 ～ 3 の吸収性材料と比較して、例えば高吸収速度等の優れた物性を示すことが判る。尚、上記圧縮比は、含水ゲルの一次粒子のみならず、シート状の吸収性材料についても前記した方法により同様に求めることができる。また、上記各吸収性材料中の吸水性樹脂は、何れも吸水、膨潤により圧縮（圧延）前の状態に回復し、良好な吸水復元性が得られるものであった。

〔実施例 12〕

先ず、実施例 1 と同様の反応および操作等を行い、含水ゲルを得た。次に、該含水ゲルに、グリセリン（多価アルコール）、表面架橋剤(B)、および、ポリエステル繊維（成形補助材料）を混合しないで、実施例 1 と同様の操作等を行い、圧延・加熱した。つまり、含水ゲル組成物として、含水ゲルのみを用いて圧延・加熱した。

その後、得られた吸収性材料 200 g を砕いてミキサーに投入し、15秒間粉碎して粉末状とした。次に、該粉末状の吸収性材料を、目開き 500 μ m の J I S 標準篩で分級することにより粗粒を除去して、本発明にかかる粉末状の吸収性材料を得た。

上記含水ゲルを圧延・加熱して得られた上記吸収性材料は非常に脆く、含水ゲル組成物から直接シート状の吸収性材料を形成することはできなかった。即ち、多価アルコールの非存在下で含水ゲルを圧延・加熱した場合には、シート状の吸収性材料を得ることができなかった。しかしな

から、上記吸収性材料を乾燥、分級して得られた粉末状の吸収性材料の吸収倍率は42.5 g/g、加圧下の吸収倍率は11.3 g/g、吸収速度は25秒であり、これら吸収特性に特に優れた吸収性材料を得ることができた。該吸収性材料の測定結果を表3に合わせて記載した。

5 〔比較例4〕

実施例12において、含水ゲルを160℃の熱風で1時間乾燥し、得られた乾燥物200gを卓上粉砕機で粉砕した後、目開き500 μ mのJIS標準篩で分級することにより粗粒を除去して粉末状の吸収性材料を得た。該吸収性材料の測定結果を表3に合わせて記載した。

10 〔比較例5〕

比較例4において、得られた粉末状の吸収性材料と多価アルコールとの混合物を、米国特許第4,066,583号に記載の方法に基づいて加熱プレスした。

つまり、先ず、所定の容器に、比較例5で得られた粉末状の吸収性材料8gと多価アルコールとしてのグリセリン2gとを仕込み、素早く均一に混合することにより粉末の混合物を得た。この混合物を平滑な板の上に10cm \times 10cmの大きさに均一に広げた後、予め温度25℃、相対湿度90%に調節した恒温恒湿室に入れて10分間放置することにより上記混合物を改質した。加湿後の混合物は上記粉末状の吸収性材料が凝集したシート状になっており、ゆっくりと持ち上げることができる程度の保形性を有していた。

次に、上記シート状の混合物を、加熱型の加圧機を用いて、温度150℃、圧力350gf/cm²の条件で5分間加圧した。これにより、厚み1mm程度の透明なシート状成形物を得た。次いで、このシート状成形物に、含

水率17.0重量%となるように水を添加することにより、シート状の吸収性材料を得た。該吸収性材料の測定結果を表3に合わせて記載した。

〔実施例13〕

先ず、実施例1と同様の反応および操作等を行い、含水ゲルを得た。

- 5 次に、該含水ゲルに、表面架橋剤(B)0.31 gのみを混合した後、実施例1と同様の操作等を行い、圧延・加熱した。つまり、含水ゲル組成物として、含水ゲルと上記表面架橋剤(B)との混合物を用いて圧延・加熱した。その後、得られた吸収性材料 200 gを用いて実施例12と同様の粉碎、分級を行って粉末状の吸収性材料を得た。

- 10 本実施例においても、含水ゲル組成物を圧延・加熱して得られた上記吸収性材料は非常に脆く、含水ゲル組成物から直接シート状の吸収性材料を形成することはできなかった。即ち、多価アルコールの非存在下で含水ゲルを圧延・加熱したため、シート状の吸収性材料を得ることができなかった。しかしながら、上記含水ゲル組成物を圧延と同時に加熱す
15 ることで、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の吸収特性、そのなかでも特に吸収速度に優れた吸収性材料を得ることができた。該吸収性材料の測定結果を表3に合わせて記載した。

〔比較例6〕

- 実施例13において、含水ゲル組成物を圧延・加熱する代わりに、
20 60℃の熱風で1時間乾燥し、得られた乾燥物 200 gを卓上粉碎機で粉碎した後、目開き 500 μ mのJIS標準篩で分級することにより粗粒を除去して粉末状の吸収性材料を得た。該吸収性材料の測定結果を表3に合わせて記載した。

〔比較例7〕

比較例 6 で得られた粉末状の吸収性材料 8 g にグリセリン 2 g を混合し、以下、比較例 5 と同様の操作を行って、厚み 1 mm 程度の透明なシート状成形物を得た。次いで、このシート状成形物に、含水率 19.2 重量 % となるように水を添加することにより、シート状の吸収性材料を得た。

5 該吸収性材料の測定結果を表 3 に合わせて記載した。

〔実施例 1 4〕

10 先ず、攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロー
トを付けた 20 L の反応釜に水性溶媒としてのシクロヘキサン 10 L および
H L B (hydrophile-lypophile balance) が 6 の界面活性剤としてのシ
ヨ糖脂肪酸エステル (第一工業製薬株式会社製 ; 商品名 D K - エステ
ル F - 5 0) 40 g を仕込んで攪拌した。そして、上記シクロヘキサンに
シヨ糖脂肪酸エステルを溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで反応釜を
窒素ガス置換した。

15 一方、単量体成分としてのアクリル酸およびアクリル酸ナトリウム (中
和率 75 モル %) の 35 重量 % 水溶液 3.030 g に、架橋剤としての N, N'
-メチレンビスアクリルアミド 0.16 g および増粘剤としてのヒドロキシ
エチルセルロース (ダイセル化合物株式会社製 ; 商品名 E P - 8 5 0 ;
以下、架橋剤 (D) と記す) 5.3 g を溶解させて単量体水溶液を調製した。
次いで、上記の単量体水溶液中に窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い
20 出した後、重合開始剤としての過硫酸カリウム 1.6 g を加えて溶解させ
た。

その後、重合開始剤を溶解させた上記単量体水溶液を上記反応釜中の
溶液に添加して反応液とし、この反応液を 60℃ で 2 時間攪拌して逆相懸
濁重合を行った。この結果、球形のゲル状重合体を得られた。次いで、

得られたゲル状重合体を反応釜中で共沸脱水させて、平均粒子径 $480\mu\text{m}$ の球状の重合体脱水物を得た。その後、上記重合体脱水物を J I S 標準篩で分級することにより、該重合体脱水物の粒径を $500\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ に揃えた。

- 5 続いて、分級後の上記重合体脱水物 100重量部に、表面架橋剤(B) 0.05部、水 3 部、およびイソプロパノール 2 部からなる架橋剤水溶液を添加し、 200°C で表面架橋を行って二次架橋重合体を得た。上記二次架橋重合体は、上記ゲル状重合体を加圧せずにその水分を減少させたため、平均粒子径 $480\mu\text{m}$ の真球状であった。
- 10 その後、上記二次架橋重合体に水を添加して膨潤させることにより、固形分35重量%の含水ゲルを得た。次いて、この二次架橋重合体の含水ゲルを、実施例 1 と同様の操作等を行って圧延・加熱することにより、粉末状の吸収性材料を得た。

- 該吸収性材料中の個々の粒子、つまり、圧延・加熱後の二次架橋重合
- 15 体粒子（吸水性樹脂）は、100個の二次架橋重合体粒子を測定した平均の厚みが 0.07mm 、同じく平均の直径が 2.60mm の円盤状であった。従って、上記圧延・加熱後の二次架橋重合体粒子の圧縮方向（厚み方向）の収縮比 X は $0.07/0.48$ 、延伸方向の膨張比 Y は $2.60/0.48$ であり、本発明で規定された圧縮比 Y/X は37となる。つまり、上記吸収性材料中の二次
- 20 架橋重合体粒子は、圧延・加熱前と比較して37倍に圧縮されている。このため、上記二次架橋重合体粒子からなる吸収性材料は、該二次架橋重合体粒子に内在する歪みエネルギーにより、高吸収速度（48秒）を示し、吸水時には異方膨潤し、圧延・加熱前の形状（球状）に回復した。該吸収性材料の測定結果を表 3 に合わせて記載した。

〔比較例 8〕

上記実施例 1 4 と同様の反応および操作等を行い、二次架橋重合体重合体を得た。この二次架橋重合体を、そのまま比較用吸収性材料として諸性能を測定した。つまり、該吸収性材料は圧縮されておらず、その圧縮比は 1 である。該吸収性材料の測定結果を表 3 に合わせて記載した。

表 3

	(g / m ² 坪量)	(重量 % 含水率)	(g / g 吸収倍率)	(g / g 加圧下の吸収倍率)	(秒 吸収速度)	(mgf 柔軟度)
10 実施例 12	粉末	6.55	42.5	11.3	25	—
比較例 4	粉末	6.44	42.0	10.0	35	—
比較例 5	928	17.00	31.5	4.5	680	410
実施例 13	粉末	5.11	34.6	28.4	21	—
15 比較例 6	粉末	5.22	34.0	27.8	32	—
比較例 7	963	19.22	22.4	9.8	580	380
実施例 14	粉末	5.11	45.3	27.4	25	—
比較例 8	粉末	0.5>	44.4	27.0	48	—

表 3 に記載の結果から、含水ゲルを加圧しながらその水分を減少させることで、同じ含水ゲル組成物を用いても、加圧せずに単に加熱した場合と比較して、加圧下の吸収倍率や吸収速度により一層優れた粉末状の吸収性材料を得ることができることが判る。また、従来の方法では、一旦粉末にしてからシート化することでその吸収速度や加圧下の吸収倍率が大幅に低下し、これら吸収特性に優れたシート状の吸収性材料

を得ることができないことが判る。

また、実施例 1 4 および比較例 8 の結果から、得られた吸収性材料が圧縮された吸水性樹脂を含むことで、該吸水性樹脂が有する架橋構造の歪みにより、吸収速度が速くなることが判る。

5 〔実施例 1 5〕

温度計、窒素ガス導入管、および攪拌機を備えた反応器に、単量体成分としてのアクリル酸およびアクリル酸ナトリウム（中和率75モル％）の30重量％水溶液 1,000 g と、架橋剤(C)1.63 g とを仕込んで反応液とした後、窒素ガスを吹き込んで系を窒素ガス置換した。

- 10 次に、上記反応液を25℃に保ち、この反応液に、発泡剤として、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ニアクリル酸塩（以下、発泡剤(E) と記す）を添加し、均一に分散させた後、窒素雰囲気下、重合開始剤としての過硫酸ナトリウムおよびL-アスコルビン酸を添加して静置重合を行ったところ、即座に重合が開始し、約10分後には発泡も開始
- 15 した。単量体成分の固形分 100重量部に対する発泡剤(E) の使用量は、0.2重量％であり、単量体成分に対する過硫酸ナトリウムの使用量は、0.14モル％であり、L-アスコルビン酸の使用量は、0.0008モル％である。

- そして、60分間重合を行った後、得られた、約1.05倍に膨張した塊状
- 20 の気泡含有ゲル（多孔質の含水ゲル）を細分化し、粒子径が 0.5mm～2 mmに細分化された水分量70重量％の気泡含有ゲルを得た。該気泡含有ゲルの固形分は30重量％であり、平均孔径は 150 μ mであった。また、該気泡含有ゲルを乾燥させたときのBET比表面積は0.05m²/gであった。

次いで、細分化された上記の気泡含有ゲル 1,000 g を、実施例 1 と同

様のジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに仕込んだ。一方、多価アルコールとしてのグリセリン95gと、表面架橋剤(B)1.9gとの混合液を調製した。次に、ジャケットに70℃の温水を通し、上記気泡含有ゲルを加温しながら攪拌した。続いて、攪拌しながら、該気泡含有ゲルに、
5 上記の混合液を添加し、両者が均一に混合されるまで攪拌した。

次に、得られた混合物に、ポリエチレンテレフタレートからなる長さ20mm~30mmのポリエステル繊維（成形補助材料）12.5gを少しずつ添加し、該繊維の塊が無くなるまで混練して乾燥平均粒子径 400 μ mの気泡含有ゲルを含む気泡含有ゲル組成物を得た。

10 続いて、上記の気泡含有ゲル組成物を、実施例1と同様のシングルドラムドライヤー、並びに、併置した圧延装置を用いて圧延すると共に、ドライヤードラムによって、上記気泡含有ゲル組成物におけるドライヤードラムとの接触面を 150℃に加熱した。その後、得られたシートをドライヤードラム表面からスクレーパーを用いて掻き取った。これにより、
15 180° 折り曲げ可能で柔軟なシート状の吸収性材料を得た。

得られた吸収性材料の坪量は 170g/m²、含水率は 9.0重量%、吸収倍率は 20g/g、加圧下の吸収倍率は31g/g、吸収速度は13秒であった。これら測定結果を、上記気泡含有ゲル組成物の主な製造条件と併せて表4に記載した。また、吸水により上記気泡含有ゲルは圧延前の状態に回復
20 するように膨潤し、これにより吸収性材料は、低温面を内側に、ドライヤードラムの曲面と逆向きにカールした。

〔実施例16〕

実施例15において、重合反応時に発泡剤(E)を用いない（添加しない）以外は、実施例15と同様の反応および操作等を行って非発泡の含

水ゲルを得た。以下、実施例 1 5 と同様の方法により、シート状の吸収性材料を得た。該吸収性材料の測定結果を、本発明で用いた含水ゲル組成物の主な製造条件と併せて表 4 に記載した。

〔実施例 1 7〕

- 5 実施例 1 5 における発泡剤(E) に代えて、炭酸ナトリウム（以下、発泡剤(F) と記す）を単量体成分の固形分 100重量部に対して 2.5重量％となるように用いると共に、発泡剤の分散安定剤として界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（以下、分散安定剤(G) と記す）を単量体成分の固形分 100重量部に対して 0.1重量％とな
- 10 るように用いた以外は、実施例 1 5 と同様の発泡重合を行った。そして、得られた、約 2 倍に膨張した塊状の気泡含有ゲル（多孔質の含水ゲル）を細分化し、粒子径が 0.5mm～2 mmに細分化された水分量70重量％の気泡含有ゲルを得た。該気泡含有ゲルの固形分は30重量％であり、平均孔径は 200 μ mであった。また、該気泡含有ゲルを乾燥させたときの B E
- 15 T 比表面積は0.05m²/gであった。

次いで、細分化された上記の気泡含有ゲル 1,000 g を、実施例 1 5 のニーダーと同様の構成を有するニーダーに仕込んだ。また、多価アルコールとしてのグリセリン75 g と、表面架橋剤(B)1.5 g との混合液を調製した。次に、ジャケットに70℃の温水を通し、上記気泡含有ゲルを加熱

20 しながら攪拌した。続いて、攪拌しながら、該気泡含有ゲルに、上記の混合液を添加し、両者が均一に混合されるまで攪拌した。

次に、得られた混合物に、ポリエチレンテレフタレートからなる長さ20mm～30mmのポリエステル繊維（成形補助材料）13.5 g を少しずつ添加し、該繊維の塊が無くなるまで混練して乾燥平均粒子径 350 μ mの気泡

含有ゲルを含む気泡含有ゲル組成物を得た。

続いて、上記の気泡含有ゲル組成物を、実施例 15 と同様の方法により圧延し、スクレーパーを用いて掻き取った。これにより、180° 折り曲げ可能で柔軟なシート状の吸収性材料を得た。

- 5 得られた吸収性材料の坪量は 300g/m²、含水率は10.0重量%、吸収倍率は 23g/g、加圧下の吸収倍率は27g/g、吸収速度は19秒であった。これら測定結果を、上記気泡含有ゲル組成物の主な製造条件と併せて表 4 に記載した。また、吸水により上記気泡含有ゲルは圧延前の状態に回復するように膨潤し、これにより吸収性材料は、低温面を内側に、ドライ
- 10 ヤードラムの曲面と逆向きにカールした。

〔実施例 18〕

- 実施例 17 において、重合反応時に発泡剤(F)を用いない（添加しない）以外は、実施例 17 と同様の反応および操作等を行って非発泡の含水ゲルを得た。以下、実施例 17 と同様の方法により、シート状の吸収
- 15 性材料を得た。該吸収性材料の測定結果を、本発明で用いた含水ゲル組成物の主な製造条件と併せて表 4 に記載した。

7 0

表 4

		実 施 例			
		1 5	1 6	1 7	1 8
5	固形分 (重量%)	3 0	3 0	3 0	3 0
	架橋剤(C) (g)	1. 6 3	1. 6 3	1. 6 3	1. 6 3
	表面架橋剤(B) (g)	1. 9	1. 9	1. 5	1. 5
	発泡剤(E) (重量%)	0. 2	—	—	—
	発泡剤(F) (重量%)	—	—	2. 5	—
10	分散安定剤(G) (重量%)	—	—	0. 1	0. 1
	グリセリン (g)	9 5	9 5	7 5	7 5
	ポリエステル繊維 (g)	1 2. 5	1 2. 5	1 3. 5	1 3. 5
	(mm)	2 0 ~ 3 0	2 0 ~ 3 0	2 0 ~ 3 0	2 0 ~ 3 0
	坪 量 (g/m ²)	1 7 0	1 7 5	3 0 0	3 1 0
15	含水率 (重量%)	9. 0	9. 5	1 0. 0	1 1. 1
	吸収倍率 (g/g)	2 0	2 0	2 3	2 3
	加圧下の吸収倍率 (g/g)	3 1	3 0	2 7	2 6
	吸収速度 (秒)	1 3	4 0	1 9	4 5
20	柔軟度 (mgf)	4 8 0	4 9 0	5 6 0	5 7 0

表 4 に記載された結果から明らかなように、本発明の製造方法により得られた吸収性材料は、加圧下の吸収倍率、および、吸収速度に特に優れていることが判る。また、ゲルとして気泡含有ゲルを用いて得られた吸収性材料は、非発泡の含水ゲルを用いて得られた吸収性材料よりも、

吸収速度や加圧下での吸収倍率等にさらに優れることが判る。

〔実施例 19〕

実施例 4 と同様の反応および操作等を行い、シート状の吸収性材料を得た。次に、上記の吸収性材料を12cm×25cmの大きさに切断した。一方、
5 プロクター・アンド・ギャンブル株式会社（P & G）製のパンパースLSサイズ（商品名）と称する紙オムツから不織布を取り出し、該不織布を吸収性材料と同じ大きさに切断した。そして、吸収性材料に不織布を重ね合わせるにより、吸収性物品としての簡易吸収体を形成した。

上記簡易吸収体の性能を、以下の方法により測定した。即ち、アクリル板上に簡易吸収体を載置し、該簡易吸収体上にアクリル板を載置した。
10 上側のアクリル板は、簡易吸収体の中央部に対応する位置に、内径23mmの液注入管を備えている。そして、簡易吸収体に対して、23 g/cm²の荷重を均一に加えることができるように、上側のアクリル板に重りを載置した。

15 この状態で、液注入管に生理食塩水50mlを注入し、液注入管に生理食塩水を注入した時点から、生理食塩水が簡易吸収体に全て吸収されるまでの時間を測定し、この時間を吸収時間（秒）とした。また、この操作を5分おきに計3回繰り返し、3回目の操作を行ってから5分後に、上側のアクリル板と重りとを取り外し、簡易吸収体上に、新王子製紙株式
20 会社製のネピアと称するキッチンタオル10枚を載置した後、上側のアクリル板と重りとを再び載置した。上記のキッチンタオルは、予め重量を測定した。

この操作を行ってから1分後に上記のキッチンタオル10枚を取り出し、該キッチンタオルの重量を測定した。そして、操作後の重量から操作前

の重量を減じた重量を戻り量（g）とした。

その結果、1回目の吸収時間は535秒、2回目の吸収時間は1185秒、3回目の吸収時間は610秒であり、戻り量は11.97gであった。

5 産業上の利用可能性

上記の吸水性樹脂および吸収性材料は、吸収速度や加圧下の吸収倍率等の各種吸収特性や保形性に特に優れている。従って、上記の吸水性樹脂および吸収性材料は、高機能化かつ薄型が望まれている紙オムツ（使い捨てオムツ）や生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等の吸収性物品に特に好適に用いることができる。これにより、上述した優れた性能を示す吸収性物品を提供することができる。

10

請 求 の 範 囲

1. 吸水により異方性を有するように膨潤するものであることを特徴とする吸水性樹脂。
- 5 2. 圧縮比が2～1,000の範囲内となるように圧縮されていることを特徴とする請求項1記載の吸水性樹脂。
3. 圧縮により歪められた架橋構造を有していることを特徴とする請求項2記載の吸水性樹脂。
4. 膨潤することで圧縮前の状態に回復するものであることを特徴とする請求項2記載の吸水性樹脂。
- 10 5. 内部に気泡を有していることを特徴とする請求項1記載の吸水性樹脂。
6. 吸水により異方性を有するように膨潤する吸水性樹脂を含み、柔軟度1,000mgf以下のシート状に成形されていることを特徴とする吸収性材料。
- 15 7. 吸水により曲率を有するように膨潤するものであることを特徴とする請求項6記載の吸収性材料。
8. 親水性架橋重合体の含水ゲルを加圧しながら水分を減少させることを特徴とする吸収性材料の製造方法。
- 20 9. 上記含水ゲルがさらに多価アルコールを含むことを特徴とする請求項8記載の吸収性材料の製造方法。
10. 上記含水ゲル中の水分量が30重量%～90重量%の範囲内であることを特徴とする請求項8記載の吸収性材料の製造方法。
11. 上記含水ゲルを圧延してシート状にすることを特徴とする請求項

8 記載の吸収性材料の製造方法。

1 2. シートの第 1 面と第 2 面とで温度差が生じるように加圧と同時に加熱することを特徴とする請求項 1 1 記載の吸収性材料の製造方法。

1 3. 親水性架橋重合体の気泡含有ゲルを加圧することを特徴とする吸収性材料の製造方法。

1 4. 上記気泡含有ゲルがさらに多価アルコールを含むことを特徴とする請求項 1 3 記載の吸収性材料の製造方法。

1 5. 上記気泡含有ゲル中の水分量が30重量%～90重量%の範囲内であることを特徴とする請求項 1 3 記載の吸収性材料の製造方法。

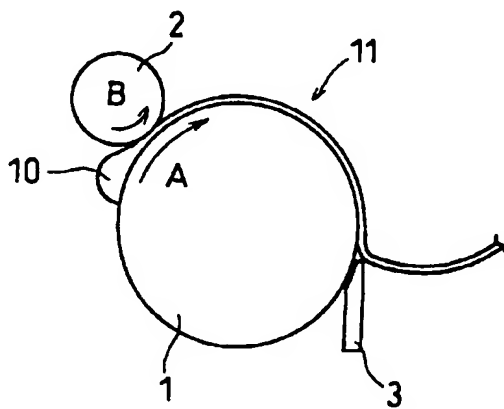
10 1 6. 加圧しながら上記気泡含有ゲルの水分を減少させることを特徴とする請求項 1 3 記載の吸収性材料の製造方法。

1 7. 上記気泡含有ゲルを圧延してシート状にすることを特徴とする請求項 1 3 記載の吸収性材料の製造方法。

1 8. シートの第 1 面と第 2 面とで温度差が生じるように加圧と同時に加熱することを特徴とする請求項 1 7 記載の吸収性材料の製造方法。

1/4

1



2/4

図 2 (a)

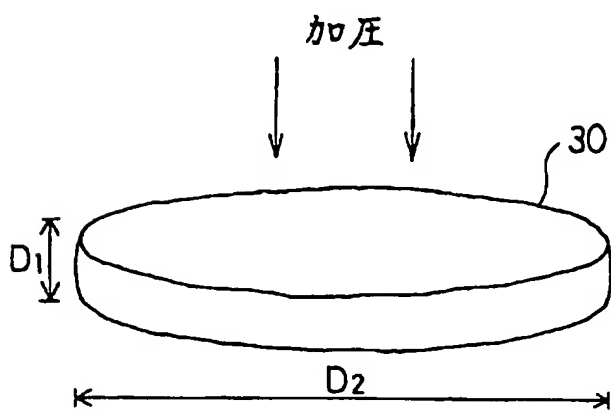
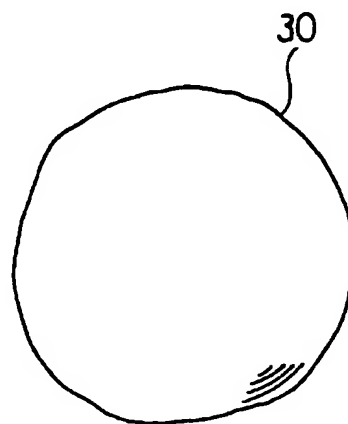


図 2 (b)



3/4

図 3(a)

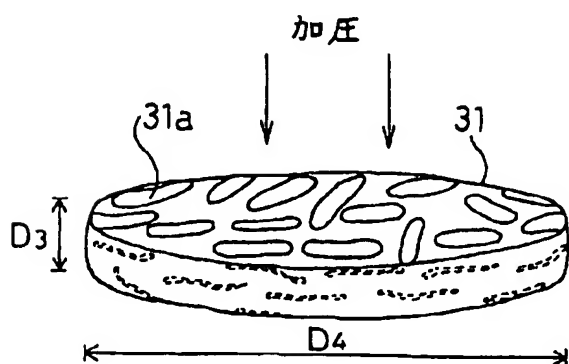
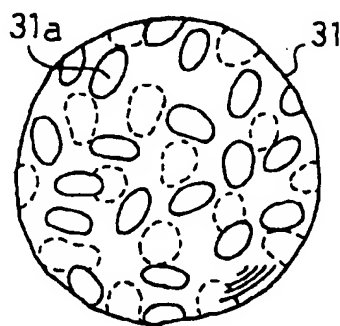
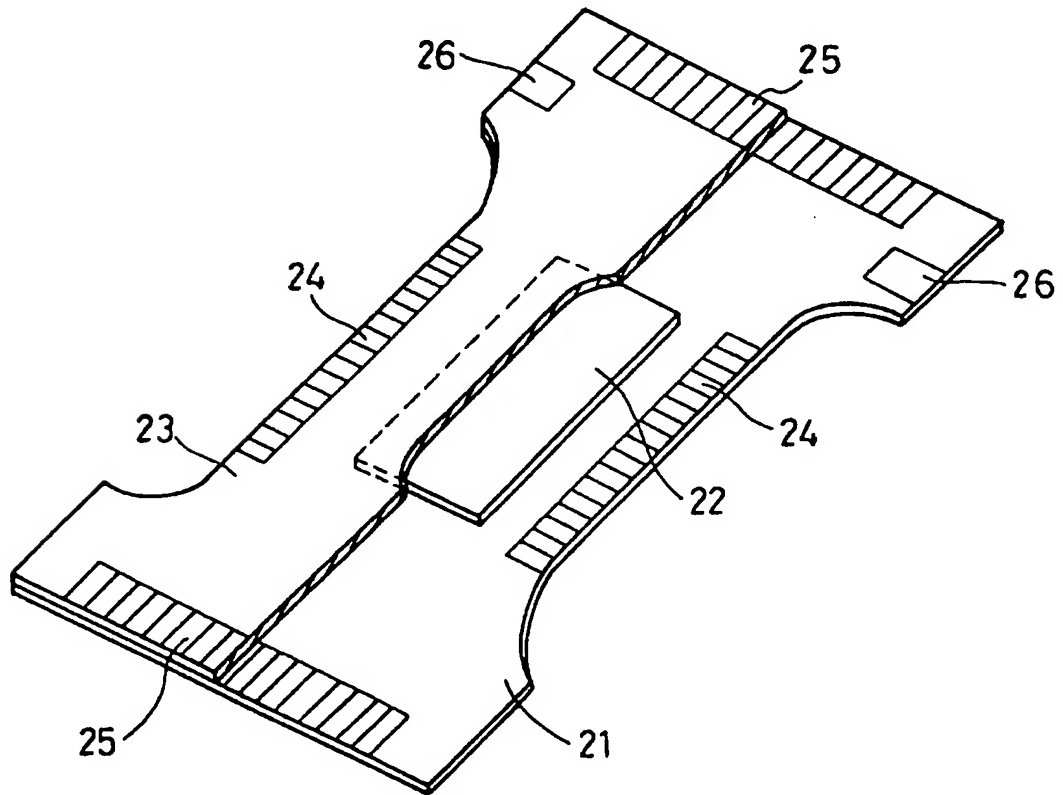


図 3(b)



4/4

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C08L101/14, A61F13/15, B01J20/26, C08J5/18, C08F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C08L101/00-101/14, A61F13/15-13/20, B01J20/22-20/28, C08J5/00-5/22, C08F6/00-6/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-216244, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), August 15, 1995 (15. 08. 95), Claim (Family: none)	1 - 18
A	JP, 7-112129, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), May 2, 1995 (02. 05. 95), Claim & EP, 648800, A2	1 - 18
A	JP, 6-306202, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), November 1, 1994 (01. 11. 94), Claim & EP, 621041, A1	1 - 18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 23, 1997 (23. 01. 97)

Date of mailing of the international search report

February 4, 1997 (04. 02. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 96/03191

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ C 08 L 101/14, A 61 F 13/15, B 01 J 20/26, C 08 J 5/18, C 08 F 6/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ C 08 L 101/00-101/14, A 61 F 13/15-13/20, B 01 J 20/22-20/28, C 08 J 5/00-5/22, C 08 F 6/00-6/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-216244, A (日本ゼオン株式会社) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-18
A	J P, 7-112129, A (株式会社日本触媒) 2. 5月. 1995 (02. 05. 95), 特許請求の範囲& E P, 648800, A2	1-18
A	J P, 6-306202, A (三菱油化株式会社) 1. 11月. 1994 (01. 11. 94), 特許請求の範囲& E P, 621041, A1	1-18
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	23. 01. 97	国際調査報告の発送日 04.02.97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 杉原 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 7107 印

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**